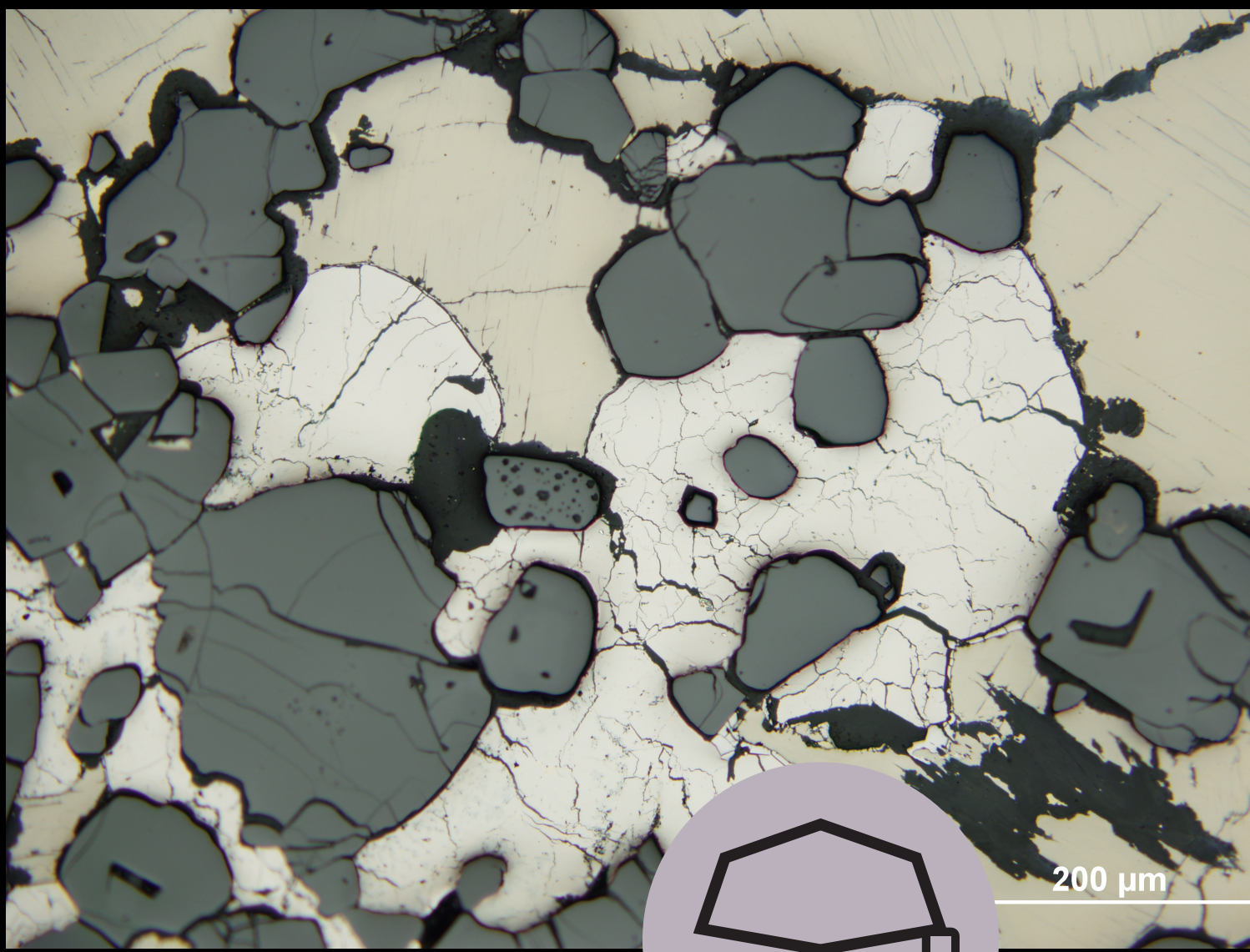
Sociedad Española de Mineralogía

ISSN: 2659-9864

macla nº 24 junio´19

SEM 2019
XXXVIII Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralgía

Ronda (Málaga), del 25 al 28 de Junio



Maucherita, cromita y pirrotina en la mineralización de Cr-Ni de la Mina Amasined (Marruecos)
Autor: Rubén Piña

macla

Revista de la Sociedad Española de Mineralogía

macla

sumario

Sumario I.

Presentación y Comité Editorial Macla VI.

Comité Organizador VII.

Comite Científico VIII.

COMUNICACIONES

Flogopitas titaníferas en lamprófidos calcoalcalinos del extremo SE de la Faja Pirítica Ibérica
/David Amador-Luna, Manuel Toscano, Teodosio Donaire, Juan M. Escobar, Manuel J. González-Roldán, Emilio Pascual 1.

Diferencias entre la Chayesita y la Roedderita de las rocas lamproíticas de Cancarix
/Luis Arrufat Milán, José Fidel Rosillo Martínez, Francisco Guillén-Mondéjar, Juan Miguel Hernández Huéscar, María Asunción Alías Linares 3.

Modeling the behavior of the rare earth elements in acid drainages
/Carlos Ayora, Francisco Macías, Alba Lozano, José-Miguel Nieto 5.

New observations by X-ray fluorescence microscopy provide insights for the origin of Aguablanca sulfide-matrix breccias in SW Spain
/Stephen J. Barnes, Rubén Piña, Margaux LeVaillant, Lorena Ortega, Rosario Lunar 7.

Análisis del comportamiento de hormigones en procesos de carbonatación mineral para la captura de CO_2
/Rocío Baya-Arenas, Patricia Aparicio, Vicente Flores, Domingo Martín-García 9.

Solución sólida en micas sintetizadas hidrotermalmente a partir de caolinita a 400ºC
/María J. Bentabol, Isabel Abad 11.

Mineralogía del material particulado originado durante neutralización estuarina de drenajes ácidos de mina (Huelva, España)
/Pedro Borrego-Rodríguez, Rafael Pérez-López, María Dolores Basallote, Annika Parviainen 13.

Composición y geotermometría de cloritas del Domo de Bossòst (Zona Axial Pirenaica)
/Gerad Casado, Mercè Corbella, Esteve Cardellach 15.

Mineralogía automatizada de menas por microscopía óptica: el sistema AMCO
/Juan-Carlos Catalina, David Alarcón, Úrsula Grunwald-Romera, Paulo Romero, Alfredo López-Benito, Ricardo Castroviejo 17.

Mackinawita, pirita y S en sedimentos lacustres ricos en materia orgánica (Lago Sochagota, Paipa, Colombia)
/Gabriel Ricardo, Juan Jiménez-Millán, Rosario Jiménez-Espinosa, Claudia Patricia Quevedo 19.

Geology and metallogeny of the Mt. Carlton district, Bowen Basin (NE Australia)
/Isaac Corral, Fredrik Sahlström, Zhaoshan Chang 21.

F-bearing sediments and rocks in the East African Rift: characterization and evaluation of F release capacity
/Olaya Cossío, Dídac Navarro-Ciurana, Cristina Domènech, Àngels Canals, Manuela Barbieri, Daniele Pittalis, Albert Soler, Giorgio Ghiglieri 23.

Caracterización petrográfica de materiales procedentes del Bañuelo (Granada) para su restauración
/Laura Crespo-López López, Anna Arizzi, Eduardo M. Sebastián Pardo 25.

Análisis cuantitativo de parámetros de forma de partículas minerales 2D mediante técnicas digitales
/José Cuervas-Mons, Ángel Rodríguez-Rey, Berta Ordóñez-Casado, Edgar Berrezueta 27.

ISSN: 2659 - 9864

macla

sumario

Adición de serrín en la producción de ladrillos ligeros: evaluación de los cambios en el sistema poroso en función del porcentaje de aditivo añadido
/Giuseppe Cultrone, Carmen Casado, Itziar Aurrekoetxea **29.**

Dissolution mechanisms of different types of bone mineral
/Nazaret Domínguez-Gasca, Cristina Benavides-Reyes, Estefanía Sánchez-Rodríguez, Alejandro B. Rodríguez-Navarro **31.**

Caracterización de las inclusiones en cuarzos de Igüeña (El Bierzo, León)
/Helena Escalona-Orellana, Àngels Canals-Sabaté **33.**

Causa-Efecto entre el emplazamiento de la peridotita de Ronda y la formación de skarns ricos en B no convencionales
/Isabel Fanlo, Enrique Arranz, Fernando Gervilla, Gonzalo Ares **35.**

Diamantes en cromititas ofiolíticas: no siempre una evidencia de ultra-alta presión
/Júlia Farré-de-Pablo, Joaquín A. Proenza, José María González-Jiménez, Antonio Garcia-Casco, Vanessa Colás, Josep Roqué-Rosell, Antoni Camprubí, Antonio Sánchez-Navas, Xavier Llovet **37.**

Indicios de oro en el Distrito Minero de Calabor: Área de Hermisende-La Tejera (Zamora)
/Agustina Fernández-Fernández, Rául Prieto Mazariegos, Susana Mª Timón Sánchez, Mª Candelas Moro Benito **39.**

Crecimiento epitaxial de celestina ($SrSO_4$) sobre anhidrita ($CaSO_4$):
El Efecto de las Impurezas
/Pablo Forjanes, José Manuel Astilleros, Lurdes Fernández Díaz **41.**

Agregados flotantes en la "Costa del Sol": estudio de su naturaleza mineralógica
/Francisco Franco Duro, Laura Pardo Canales, Juan Antonio Cecilia, Marta Domínguez-Maqueda, Miguel Ángel Moriñigo, Elena Bañares-España, Antonio Flores- Moya **43.**

Datación U-Pb de columbita-tantalita mediante LA-Q-ICP-MS.
Ejemplo: granito/aplopegmatitas de Tres Arroyos (Zona Centro-Ibérica)
/Sonia García de Madinabeitia, Idoia Garate-Olave, Encarnación Roda-Robles, Pedro Pablo Gil-Crespo, José Ignacio Gil Ibarguchi **45.**

Olivino excepcionalemente enriquecido en Ni en las cromititas ofiolíticas de Loma Las Cabirmas, República Dominicana
/Antonio García-Casco, Júlia Farré-de-Pablo, Joaquín A. Proenza, José María González-Jiménez **47.**

Propiedades y características mineralógicas de los suelos tipo en zonas vitícolas valencianas
/Laura García-España, María Desamparados Soriano, Rafael Boluda, Pilar Salvador, Vicente Pons **49.**

Mineralogía y composición química del oro alluvial en diversos ríos de Sierra Nevada y Sierra de Los Filabres (Cordillera Bética)
/Enrique García-Guirado, Fernando Gervilla, Nicolás Velilla **51.**

Uso de eflorescencias como indicadores de eficiencia en la recuperación de zonas contaminadas por actividad minera
/Mari Luz García-Lorenzo, Elena Crespo-Feo, Beatriz Viejo Ocaña, Ramón Sánchez-Donoso, Pablo Higueras Higueras, José María Esbrí Victor **53.**

Datos preliminares sobre el origen del Au y del S de los yacimientos de Au orogénico del Distrito de Llamas de Cabrera (Macizo Ibérico)
/Fernando Gómez-Fernández, J.K. Cunningham, P. Caldevilla, Herrero-Antonio Hernández, Andy D. Beard **55.**

Medida Multiespectral de la Reflectancia Especular para la Identificación Automatizada de Menas: Base de Datos del Sistema AMCO
/Úrsula Grunwald-Romera, Juan-Carlos Catalina, David Alarcón, Paulo Romero, Alfredo López-Benito, Ricardo Castroviejo **57.**

ISSN: 2659 - 9864

macla

sumario

Lugares de interés mineralógico, petrológicogeoquímico y minero-metalogenético en las actualizaciones de 2009 y 2018 del inventario official del patrimonio geológico de la Región de Murcia
/Francisco Guillén-Mondéjar, Rafael Arana, Miguel Ángel Mancheño, Antonio del Ramo, Tomás Rodríguez-Estrella, Gregorio Romero, María Asunción Alías, José Fidel Rosillo, José Ignacio Manteca, Carlos de Santisteban, José Jesús Martínez Díaz, Bárbara Pérez Salgado, Luis Arrufat, Nuria Torrente, Ana Navarro, Martín López Sandoval **59.**

Preliminary study of the Serrana Segunda copper mine (Gallinero de Cameros, La Rioja)
/José Manuel Hernández Marchena, Samuel Noval Ruiz, Victor Ingelmo Ollero, Ascensión Murciego Murciego, Esther Álvarez Ayuso **61.**

New data on Alpine type fluorite deposits: Case of Lújar mine in Betic Cordillera (SE Spain)
/Andrey Ilin, Francisco Velasco, Rafael Navarro, Fernando Tornos **63.**

Preliminar study of a mineralization at Gallinero de Cameros (La Rioja, Spain)
/Víctor Ingelmo-Ollero, José Manuel Hernández Marchena, Samuel Noval Ruíz, Esther Álvarez Ayuso, Ascensión Murciego Murciego **65.**

Desarrollos metodológicos para el estudio de nanominerales y nanopartículas de elementos de alto valor tecnológico en yacimientos minerales
/Abigail Jiménez-Franco, José María González Jiménez, Josep Roquè-Rosell, Joaquín A. Proenza, Fernando Gervilla, Fernando Nieto **67.**

Diagénesis salina de arcillas en niveles lacustres plio-pleistocenos ricos en materia orgánica de la Cuenca de Guadix-Baza (Cordillera Bética)
/Juan Jiménez-Millán, Isabel Abad, Francisco Juan García-Tortosa, Fernando Nieto **69.**

Estudio mineralógico y textural de paleosuelos lateríticos en la Formación Blesa (Barremiense, Subcuenca de Oliete, Teruel)
/Elisa Laita, Blanca Bauluz, Alfonso Yuste, Marcos Aurell, Beatriz Bádenas, José Ignacio Canudo **71.**

Posibles fuentes de tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica (Huelva)
/Rafael León, Francisco Macías, José Miguel Nieto, Carlos Ayora **73.**

¿Qué es la glauconita?
/Adrián López-Quirós, Antonio Sánchez-Navas, Fernando Nieto, Carlota Escutia **75.**

The role of dehydration of subducted serpentinites in the genesis of gold-rich magmatic-hydrothermal ore deposits
/Claudio Marchesi, José María González-Jiménez, José Alberto Padrón-Navarta, Vicente López Sánchez-Vizcaíno, María Teresa Gómez-Pugnaire **77.**

Registro de eventos contaminantes en los sedimentos del humedal salino de Laguna Honda (Jaén, España)
/Antonio Medina-Ruiz, Juan Jiménez-Millán, Isabel Abad, Rosario Jiménez-Espinosa **79.**

Estudio de allanitas en lamprófidos calcoalcalinos mediante SEM
/Esteban Mellado, Mercè Corbella **81.**

Aplicación de la tecnología Sustrato Alcalino Disperso (DAS) para tratar los lixiviados ácidos de la balsa de fosfoyesos de Huelva
/Ricardo Millán-Becerro, Carlos R. Cánovas, Rafael Pérez-López, Francisco Macías **83.**

Tratamiento de lixiviados ácidos de la industria de fertilizantes mediante cenizas de biomasa
/Ricardo Millán-Becerro, Francisco Macías, S. Orden, Rafael León, Pedro Borrego-Rodríguez **85.**

Evaluación de la carga de tierras raras (REE) en los lixiviados ácidos de las minas de Tharsis (Huelva)
/Raúl Moreno González, Carlos Ruiz Cánovas, Manuel Olías **87.**

ISSN: 2659 - 9864

macla

sumario

REE minerals in roadside dusts of the Barcelona area: anthropogenic origin?
/Robert Morera-Valverde, Dídac Navarro-Ciurana, Joaquín A. Proenza, Júlia Farré-de-Pablo, Núria Pujol-Solà, Mercè Corbella **89.**

Quantifying the potential seepage from the Quillayes porphyry Cu tailing dam using stable isotopes (Chile)
/Dídac Navarro-Ciurana Albert Soler, Agnés Saleta-Daví, Neus Otero, Carlos Quintana Sotomayor, Diego San Miguel Cornejo, Mónica Musalem Jara, Guillibert Novoa Godoy, Cristóbal Carrasco Jaramillo, Evelin Aguirre-Dueñas, Manuel Alexis Escudero Vargas **91.**

Preliminary study of the Candelaria mine mineralization in Gallinero de Cameros (La Rioja)
/Samuel Noval Ruiz, Victor Ingelmo Ollero, José Manuel Hernández Marchena, Esther Álvarez Ayuso, Ascensión Murciego Murciego **93.**

Tratamiento pasivo de Drenaje Ácido de Mina en la Faja Pirítica Ibérica: potencial revalorización del residuo
/Salud Orden, Francisco Macías, José Miguel Nieto, Carlos Ayora **95.**

Movilidad de contaminantes de drenajes ácidos de mina en un ambiente estuarino: El caso del vertido accidental de La Zarza (Huelva, España)
/Rafael Pérez-López, María Dolores Basallote, Carlos R. Cánovas, Francisco Macías, Manuel Olías, José Miguel Nieto **97.**

La mineralogía del suelo como indicador para el análisis de riesgos en zonas críticas mineras abandonadas
/Carmen Pérez Sirvent , María José Martínez Sánchez, Salvadora Martínez López, Lucia Belén Martínez Martínez, María Luz García Lorenzo, Manuel Hernández Córdoba **99.**

Depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos encajados en rocas ultramáficas (Cuba oriental): un producto de ofiolitas tipo inicio de subducción
/Joaquín A. Proenza, Thomas Aiglsperger, Harlison Torres-Herrera, José María González-Jiménez, Angélica Isabel Llanes Castro, Lisard Torró, Antonio García-Casco **101.**

Minerales super-reducidos en ofiolitas: No siempre una evidencia de manto profundo. El ejemplo de Cuba Oriental
/Núria Pujol-Solà, Joaquín A. Proenza, Antonio Garcia-Casco, José María, González-Jiménez, Vanessa Colás, Àngels Canals, Joan Carles Melgarejo, Fernando Gervilla **103.**

Asociación talco-fengita en esquistos blancos de la Zona Interna del Rif, Norte de Marruecos
/Mª Dolores Rodríguez-Ruiz, Isabel Abad, María J. Bentabol, Carlos Sanz-de-Galdeano **105.**

Evolución diagenético-metamórfica en el antiforme de Beni Mezala (Rif Septentrional, Marruecos)
/Mª Dolores Rodríguez-Ruiz, Isabel Abad, María J. Bentabol **107.**

Petrogénesis de enclaves ultramáficos del manto subcontinental del volcán La Breña (campo volcánico de Durango, México)
/Juan José Rovira Medina, Jose María González-Jiménez, Fernando Gervilla Linares, Vanessa Colás, María Guadalupe Dávalos-Eliozondo, Jorge Aranda **109.**

ISSN: 2659 - 9864

macla

sumario

Evolución mineralógica y textural de los sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica
/Gabriel R. Almodóvar, Reinaldo Sáez, Lola Yesares, Manuel Toscano **111.**

Caracterización química de fósiles del yacimiento de Húmera (Madrid) mediante técnicas no destructivas – Interpretación del origen del color
/Nuria Sánchez-Pastor, Omid Fesharaki, Isabel Hernando-Alonso, José Manuel Astilleros, Lurdes Fernández-Díaz **113.**

Génesis de los depósitos de magnetita- (apatito). Geología y geoquímica isotópica de los depósitos de la Cordillera Costera de los Andes
/Fernando Tornos, Francisco Velasco, John M. Hanchar **115.**

Metasomatism in the lithospheric mantle beneath the Calatrava volcanic field: constraints from peridotite xenoliths of the Cerro Gordo volcano
/Carlos Villaseca, Javier García Serrano Cecilia Pérez-Soba **117.**

Herramientas multi-isotópicas para determinar el origen de la contaminación por nitratos en la provincia de Girona (Cataluña)
/Martí Vinyes-Nadal, Dídac Navarro-Ciurana, Clara Torrentó, Raúl Carrey, Nuria Micola, Teresa Garrido, Antoni Munné, Joan Solà, Albert Soler (2), Neus Otero **119.**

Mineralizaciones de oro en los sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica
/Lola Yesares, Gabriel Ruiz de Almodóvar, Reinaldo Sáez, Joaquín A. Proenza, Juan Manuel Pons **121.**

ISSN: 2659 - 9864

Presentación

La XXXVIII Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía se celebró en el Convento de Santo Domingo (Palacio de Congresos) de la Ciudad de Ronda (Málaga) entre los días 25 y 28 de junio de 2019. Como es tradición, la estructura del congreso consistió en un primer día en el que tuvo lugar un seminario sobre "Recursos minerales críticos", dos días con comunicaciones orales, conferencias plenarias y posters, y un último día dedicado a una excursión científica para visitar el macizo de rocas ultramáficas de Ronda, Sierra Bermeja. La Reunión fue organizada por miembros del Dpto. de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada. Al congreso en su conjunto asistieron (además de los miembros del Comité Organizador) un total de 65 delegados procedentes de las universidades de Barcelona (8 participantes), Granada (3), Huelva (10), Jaén (5), León (1), Málaga (4), Murcia (4), País Vasco (3), Salamanca (4), Sevilla (1) y Zaragoza (3), Autónoma de Barcelona (6), Complutense de Madrid (5), Politécnica de Madrid (3) y Politécnica de Valencia (1), así como del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra de Granada, CSIC (1), del Instituto de Geociencias de Madrid, CSIC (1) y de la empresa TESELA, Materiales, Innovación y Patrimonio S.L. (1).

Durante el seminario se impartieron 6 conferencias en las que se procuró focalizar el tema del mismo en la potencialidad de nuestro país respecto a la obtención de este grupo de materias primas vitales en la industria tecnológica moderna. Las conferencias fueron impartidas por especialistas procedentes de diversas empresas españolas (Strategic Minerals Spain, S.L., Quantum Minería S.L., Minera de Órgiva, S.L.), portugesas (Beralt Tin and Wolfram) y de las universidades del Pais Vasco y Luleå (Suecia). El seminario finalizó con la celebración de una mesa redonda en la que se discutieron más en profundidad los temas planteados en las conferencias. Al seminario asistieron 31 participantes.

A las sesiones científicas del congreso se presentaron 35 comunicaciones orales de una elevada calidad científica, organizadas en cinco sesiones temáticas sobre "Mineralogía de arcillas y edafología", "Patrimonio, innovación docente y avances en técnicas analíticas", "Petrología y geoquímica", "Yacimientos minerales" y "Aprovechamiento y tratamiento de residuos en minería". Igualmente se presentaron 27 comunicaciones en forma de póster. Las sesiones se completaron con dos conferencias plenarias impartidas por el Prof. Giacomo Chiari (Antiguo Director del Scientific Department del Getty Conservation Institute de Los Angeles, USA) y por el Prof. Francisco Velasco Roldán (Catedrático Emérito de la Universidad del País Vasco). La primera conferencia versó sobre "Crystallography in Art and Cultural Heritage" y la segunda sobre "Aspectos geológicos críticos para la formación de depósitos Zn-Pb exhalativo-sedimentarios". Hubo una intensa actividad por parte de todos los participantes tanto en las sesiones orales como en las de posters, contribuyendo al intercambio de ideas y a la mejora de las relaciones personales y científicas.

Como complemento de estas actividades científicas, la SEM 2019 acogió: (i) la presentación del proyecto ganador del concurso MINERALIZA SEM: "El origen sedimentario de la pirita (FeS_2)" que fue desarrollado por los alumnos del Instituto de Enseñanza Secundaria Ricardo Ortega de Fuente Álamo, Murcia y presentado por el profesor José Pedro López Pérez, quien coordinó el proyecto, y (ii) una sesión de demostración práctica del sistema AMCO, diseñado para la identificación automatizada de menas por microscopía óptica, basado en la medida multiespectral de la reflectancia de los minerales metálicos.

En la excursión científica se realizó un corte a través del sector occidental del Macizo Ultramáfico de Ronda, el cual representa una porción del manto litosférico subcontinental emplazado en la corteza terrestre. En esta zona se pueden reconocer facies de lherzolitas con granate, con espinela y con plagioclasa con diferentes texturas metamórficas. El objeto de la excursión fue mostrar a los 36 participantes las variaciones litológicas, texturales y estructurales de este cuerpo de peridotitas equilibradas en diferentes condiciones de presión y temperatura durante el ascenso de las mismas desde profundidades superiores a los 100 km. Con motivo de esta XXXVIII Reunión de la SEM y para aportar una información actualizada de calidad, la SEM financió la publicación de un libro titulado "Geology and metallogeny of upper mantle rocks from the Serranía de Ronda", del cual son autores Fernando Gervilla, José María González-Jiménez, Karoly Hidas, Claudio Marchesi y Rubén Piña, en el que se actualizan los conocimientos que se tienen hasta este momento sobre la geología, la geoquímica, la geocronología y la metalogénia de este conjunto de rocas mantélicas. El libro completo está disponible en la página web de la Sociedad Española de Mineralogía.

El éxito de la SEM 2019 ha sido posible gracias al excelente trabajo realizado por el Comité Organizador, el Comité Científico y un grupo de estudiantes que colaboraron en todo momento en el buen funcionamiento de las diferentes actividades. Agradecemos a todos ellos el tiempo y el esfuerzo dedicado. Del mismo modo, agradecemos a los conferenciantes su actitud desinteresada y la calidad que han imprimido a sus presentaciones, contribuyendo de forma decisiva a incrementar la calidad científica del evento. No obstante, este esfuerzo en proporcionar un alto nivel científico a la Reunión no habría servido de nada sin el trabajo concienzudo de cada uno de los participantes, escudriñando día a día los misterios que nos depara el fascinante mundo de la mineralogía.

Fernando Gervilla Linares
Coordinador de la XXXVIII Reunión de la SEM

SEM Sociedad Española de Mineralogía
Revista de la Sociedad de Española de Mineralogía
Museo Nacional de Ciencias Naturales
C/ José Gutierrez Abascal, 2, 28006 Madrid

CONSEJO EDITORIAL MACLA
Nuria Sánchez Pastor
Comité Organizador de la Reunión

MAQUETACIÓN
Nuria Sánchez Pastor

DISEÑO
Soma Dixital, S.L.

http://www.semineral.es

ISSN
2659-9864

Las opiniones reflejadas en esta revista son las de los autores y no reflejan necesariamente las del Comité Editorial o las de la Sociedad Española de Mineralogía.

Comité Organizador.

Coordinador

Fernando Gervilla Linares (Universidad de Granada)

Secretario

José María González Jiménez (Universidad de Granada)

Tesorero

Claudio Marchesi (Universidad de Granada)

Vocales

Encarnación Ruiz Agudo (Universidad de Granada)

Anna Arizzi (Universidad de Granada)

Giuseppe Cultrone (Universidad de Granada)

Antonio García Casco (Universidad de Granada)

Karoly Hidas (Instituto Geológico y Minero)

Francisco Javier Huertas Puerta (Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC)

Concepción Lázaro Calisalvo (Universidad de Granada)

Salvador Morales Ruano (Universidad de Granada)

Antonio Moreno Abril (Universidad de Granada)

Fernando Nieto García (Universidad de Granada)

Antonio Sánchez Navas (Universidad de Granada)

José Torres Ruiz (Universidad de Granada)

ISSN: 2659-9864

Comité Científico.

Junta Directiva de la Sociedad Española de Mineralogía (SEM)

Presidenta
Blanca Bauluz Lázaro, Vicepresidenta (Universidad de Zaragoza)

Vicepresidente
José Mª Fernández Barrenechea (Universidad Complutense de Madrid)

Secretaria
Encarnación Ruiz Agudo, Secretaria (Universidad de Granada)

Tesorero
Rubén Piña García (Universidad Complutense de Madrid)

Vicesecretaria
Nuria Sánchez Pastor, Vicesecretaria (Universidad Complutense de Madrid

Vocales
Mª Isabel Abad Martínez (Universidad de Jaén)
Asunción Alias Linares (Universidad de Murcia)
Pedro Álvarez LLoret (Universidad de Oviedo)
María José Bentabol Manzanares (Universidad de Málaga)
Cristina Domènech Ortí (Universitat de Barcelona)
Agustina Fernández Fernández (Universidad de Salamanca)
Pedro Pablo Gil Crespo (Universidad País Vasco, UPV/EHU)
Pilar Mata Campo (IGME, Madrid)
Carlos Rodríguez Navarro (Universidad de Granada)
Antonio Romero Baena (Universidad de Sevilla)

ISSN: 2659-9864

Flogopitas titaníferas en lamprófidos calcoalcalinos del extremo SE de la Faja Pirítica Ibérica

David Amador-Luna (2), Manuel Toscano (1*), Teodosio Donaire, (1), Juan M. Escobar (2), Manuel J. González-Roldán (1), Emilio Pascual (1)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)
(2) Cobre Las Cruces, Gerena (Sevilla, España)
* corresponding author: mtoscano@uhu.es

Palabras Clave: Flogopita titanífera, Kersantita, Faja Pirítica Ibérica | **Key Words:** Ti-Phlogopite, Kersantite, Iberian Pyrite Belt

INTRODUCCIÓN

En el distrito minero de Aznalcóllar, situado en el extremo SE de la Faja Pirítica Ibérica, se han localizado varios afloramientos de lamprófidos calcoalcalinos (*sensu* Rock, 1984). Aunque ya citados en la literatura (Oliveira & Araujo, 1992), los lamprófidos son una litología insuficientemente estudiada en la Faja Pirítica Ibérica.

En este estudio presentamos unos datos preliminares de estas rocas, incluida su descripción petrográfica y un estudio mineralógico de las micas trioctaédricas que contienen y que se consideran una fase mineral crítica en la mayoría de las rocas lamprofídicas, sobre todo cuando las micas son la fase ferromagnesiana dominante.

GEOLOGÍA

Los lamprófidos se reconocen en el campo como rocas máficas con textura porfídica con cristales milimétricos de biotita y algunos agregados de carbonatos sobre una matriz gris oscura constituida por mica y plagioclasa. Forman pequeños afloramientos discontinuos que en cartografía corresponden a diques de hasta 1 km de longitud con potencias máximas del orden de 10 m. Los diques se alinean con una dirección aproximada N120°-130°E y cortan las pizarras del Grupo PQ. En el contacto entre pizarras y lamprófido se observa una banda de cizalla métrica con abundantes venas centimétricas de cuarzo. Por lo tanto, los lamprófidos postdatan la deformación varisca y son anteriores a las calcarenitas miocenas que se depositan discordantemente sobre ellos.

Las rocas muestran al microscopio una textura porfídica con fenocristales de olivino y flogopita en una matriz con microlitos de diópsido, plagioclasa, apatito, magnetita, ilmenita y titanita. Los fenocristales de olivino aparecen completamente seudomorfizados por carbonatos y clorita, en tanto que las plagioclasas aparecen parcialmente sericitizadas. Los cristales de flogopita no muestran indicios apreciables de alteración. La mineralogía de esta roca es propia de las kersantitas (Rock, 1984).

Los cristales de flogopita muestran un hábito tabular subhédrico y un tamaño aproximado de 0,5(0,4) por 0.16(0,1) mm. Los cristales presentan un fuerte pleocroísmo con un color marrón pálido según el eje X y marrón intenso según los ejes Y y Z. No hay evidencia petrográfica de zonación.

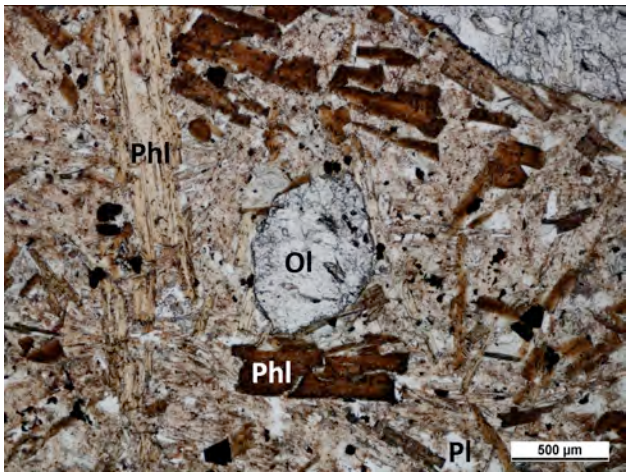


***Fig 1**. Microfotografía de una de las muestras estudiadas de kersantita donde se observan el seudomorfo de un fenocristal de olivino y flogopita en fenocristales y matriz.*

METODOLOGÍA

La composición mineral de la flogopita ha sido determinada mediante microsonda de electrones (EPMA) en los SCI de la Universidad de Huelva. El equipo es un JEOL modelo JXA-8200 SuperProbe, equipado con 4 espectrómetros WDS y uno EDS (Si(Li)). Dos de los espectrómetros WDS son normales de 4 cristales y detector de flujo, mientras que los otros dos son de alta intensidad con 2 cristales y detector sellado de Xe. Las condiciones de trabajo han sido de 15 Kv, 20 nA y 5 micras de diámetro de haz.

DATOS QUÍMICOS DE LA FLOGOPITA

El rasgo más notable de las flogopitas estudiadas es su elevado contenido en TiO_2, comprendido entre 4,04 y 5,77 % (media = 4,94%, SD = 0,44). Las flogopitas analizadas muestran una variación composicional reducida, tanto en una misma muestra como entre las varias muestras de kersantita analizadas. Los cristales analizados muestran composición química homogénea sin evidencia de zonación.

Los fenocristales de biotita de los lamprófidos muestran una baja relación de Fe/Fe+Mg (0,15-0,34) y alto contenido en Al_2O_3 (14,85–16,88%) y valores de F variables entre 0,58 y 1,18%. De acuerdo con la clasificación de Rieder et al. (1999), tanto las micas de la matriz como los fenocristales corresponden a flogopitas (Fig. 2). Además, las biotitas tienen un alto contenido en álcalis, con K_2O (6,9-9,8%) con un bajo contenido en Na_2O (0.36–0.64 %). Su composición en Al_2O_3 y MgO indicaría que el magma parental podría ser calcoalcalino.

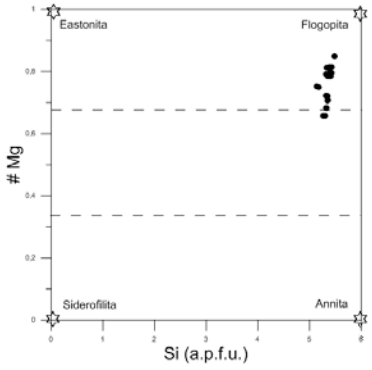


***Fig 2**. Composición de las micas octaédricas en base a la clasificación de Rieder et al. (1999).*

La fórmula estructural, calculada en base a 22 oxígenos, muestra una ocupación completa de los huecos tetraédricos. Los huecos octaédricos contiene esencialmente Ti (0,55±0,05 a.p.f.u.), Fe y Mg, aunque también cantidades menores de Al, Mn y Cr, con una media total de 5,84±0,12 a.p.f.u. Las posiciones interlaminares incorporan Ca, Na y K con valores promedios de 1,73±0,15 a.p.f.u.

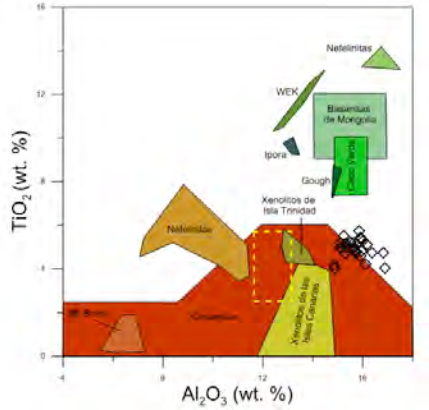


***Fig 3**. Variación composicional en Al_2O_3 y TiO_2 en las flogopitas estudiadas con respecto a otras rocas básicas y ultrabásicas (modificado de Greenwood, 1998). La línea de trazos indica la composición de flogopitas del SE de la Península Ibérica (Cambeses et al., 2013).*

Existe un exceso de Al^{IV} que puede incorporarse a vacantes en los huecos octaédricos.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La cristalización de micas trioctaédricas con contenidos elevados en Ti se suele relacionar a alta fO_2 y temperatura, junto con descenso de presión y contenido en agua en el sistema (Foley, 1990). Por otra parte, una alta concentración de K, OH^- y CO_2 en los fundidos puede favorecer altas concentraciones de HFSE como el Ti en magmas (Chakmouradian, 2006). Además, la homogeneidad composicional de la flogopita a todas las escalas sugiere interpretar sus rasgos mineralógicos como magmáticos, excluyendo procesos deutéricos como explicación de su composición química.

Las flogopitas estudiadas tienen contenidos en Ti semejantes a las que aparecen en algunas rocas generadas en el manto, tales como las que aparecen algunas rocas kimberlíticas y en xenolitos mantélicos de las Islas Canarias o de la Isla de Trinidad (Greenwood, 1998 y referencias incluidas), en las que la formación de flogopita se considera ligada a metasomatismo mantélico. Por último, los contenidos en Ti de las flogopitas estudiadas son también semejantes a los citados por Cambeses et al. (2013), si bien con mayor contenido en Al en la flogopita de los lamprófidos que describimos.

REFERENCIAS

Cambeses, A., García-Casco, A. y Scarrow, J.H. (2013) Magmas mantélicos a través de un complejo anatéctico: evidencias texturales y composicionales de micas en lamproitas de la región neógena volcánica del sureste de España. Geogaceta, **54**, 55-58.

Foley, S.F. (1990): Experimental constraints on phlogopite chemistry in lamproites: 2. Effect of pressure temperature variations. Eur. J. Mineral., **2**, 327 - 41.

Greenwood, J.C. (1998): Barian-titanian micas from Ilha da Trindade, South Atlantic. Mineral. Mag., **62**, 687-695.

Oliveira, J.T. & Araújo, A. (1992): Paleozóico-Tectónica tardi e pós-Varisca, in: Oliveira, J.T. (Ed.), Notícia Explicativa da Folha 8, Carta Geológica de Portugal, escala 1:200,000: Lisboa, Serviços Geológicos de Portugal, 49-50.

Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval', P.V., Müller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J.L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z., Z., Wones, D.R. (1999): Nomenclature of the micas. Mineral. Mag., **63**, 267-279.

Rock, N.M.S. (1984): Nature and origin of calc-alkaline lamprophyres: minettes, vogesites, kersantites & spessartites. Tr. R. Soc. Edinburgh: Earth Sci., **74**,193-227.

Diferencias entre la Chayesita y la Roedderita de las rocas lamproíticas de Cancarix

Luis Arrufat Milán (1*), José Fidel Rosillo Martínez (1), Francisco Guillén-Mondéjar (1), Juan Miguel Hernández Huéscar , María Asunción Alías Linares (1)

(1) Grupo de Investigación de Geología. Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad Química. Universidad de Murcia. Campus de Espinardo, 30100, Murcia. * corresponding author: larrufat@um.es

Palabras Clave: lamproitas, chayesita, roedderita, Cancarix, SE España. **Key Words**: lamproitcs rocks, chayesite, roedderite, Cancarix, SE Spain.

INTRODUCCIÓN

En el estudio de las rocas lamproíticas de Cancarix resaltan por su rareza los cristales idiomórficos de la serie chayesite – roedderite, del grupo de la osumilite. El presente trabajo trata de exponer un estudio preliminar sobre las diferencias en los cristales de chayesita-roedderita presentes en las vacuolas de estas rocas (Fig. 1), según las zonas del yacimiento que presentan mayor cantidad de lavas vesiculares. Aunque estos minerales ya fueron estudiados previamente por Wagner y Velde (1986), nuestro interés surge al observar y comprobar que en determinadas zonas, casi todas las vesículas de las lavas vacuolares contienen cristales de la serie estudiada y que estos cristales presentan diferencias de color entre ellos, en función del bandeado de fluidez que muestra la roca.

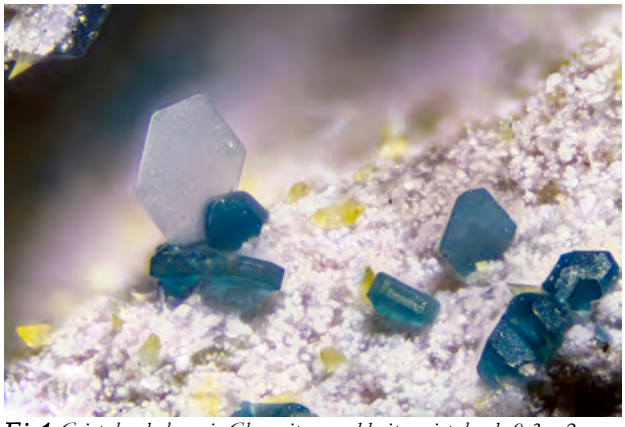


***Fig1**.Cristales de la serie Chayesite - roedderite, cristales de 0,3 a 2mm.*

CONTEXTO GEOLÓGICO

Dentro del vulcanismo neógeno y cuaternario de la Península Ibérica, existe una región especialmente rica en rocas lamproíticas, y esta es el SE de España en la zona oriental de la Cordillera Bética. Estas rocas se encuentran en las provincias de Almería y Murcia, principalmente, y en el sur de Albacete. El afloramiento de Cancarix está en la provincia de Albacete y también pertenece a la misma región volcánica geológicamente hablando.

Se trata de un domo de edad comprendida entre 7,3 y 7,2 Ma., según Nobel et al. (1981). El edificio volcánico encaja en dolomías masivas del Jurásico medio y margocalizas y calizas del Jurásico superior, Oxfordiense – Kimmeridgiense, que fueron transformadas y alteradas al sufrir la intrusión de un magma muy profundo. En este sentido esta alteración y su mineralogía fueron estudiadas por Abad et al. (2009).

El yacimiento en sí presenta como evidencia volcánica una aureola de contacto o brecha freatomagmática, alrededor de todo su perímetro, y grandes resaltes verticales donde se aprecian claramente disyunciones columnares en las rocas lamproíticas de la emisión final. El magma tuvo una extrusión inicial muy violenta que produjo brechas freatomagmaticas al romper la roca de caja y entrar en relación con el agua freática contenida en los carbonatos. Estos momentos iniciales y explosivos dieron paso posteriormente a un magma mas viscoso y cristalino que, conforme se fue desgasificando y perdiendo el agua contenida, terminó construyendo el domo actual. La extrusión, como todas las de la zona, está relacionada con fallas profundas muy activas que durante el Mioceno permitieron el ascenso de magmas ultrapotásicos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han analizado diferentes cristales de dos lugares concretos en este yacimiento de Cancarix, una antigua cantera situada en la zona oeste del afloramiento y una emisión secundaria situada al sureste del mismo. En ambos lugares se buscaron diferentes tipos de roca que contuvieran vacuolas especialmente ricas en cristales. Las rocas se observaron con lupa binocular Olimpus SZX16. Tras la separación y preparación de muestras, se realizó el análisis mediante microscopio electrónico de barrido JEOL-6100 y sistema de microanálisis por dispersión de Rayos X INCA de Oxford Instrument, con detector de Rayos X y de electrones retrodispersados y un sistema de captación de imágenes digital. Las muestras fueron recubiertas con grafito para aumentar su conductividad, con un voltaje de trabajo de 20kV.

Así mismo, se realizó el análisis de difracción de rayos X de monocristal a cristales de marcado color azul y a otros de color rojo, para ver sus diferencias estructurales y obtener la celdilla unidad. Para este tipo de análisis se utilizó un equipo Bruker D8Quest con microfuente de Mo y $\lambda_{K\alpha}$= 0.71073Å, con una temperatura de 100ºK y detector CMOS Photon100.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las rocas estudiadas presentan zonación de dos colores en franjas paralelas, grisáceas y rojas. La observación en la lupa binocular muestra que aquellas vacuolas contenidas en las zonas rojizas presentan únicamente cristales rojos mientras que las vacuolas de las franjas grisáceas muestran tienen contenidos solamente cristales azules como los de la Fig. 1. Todas las vacuolas observadas presentan, además, algunos cristales prismáticos amarillo pálido, que suelen ser de titanita o richterita, y cristales blancos transparentes con brillo céreo y caras ligeramente convexas, que son de una zeolita.

La composición química obtenida mediante SEM para los cristales estudiados se recoge en la tabla 1. Algunos cristales (1, 2 5 y 6) tienen una composición que se ajusta más al término chayesita $K(Mg,Fe)_4FeSi_{12}O_{30}$, mientras que otros (cristales 3 y 4) se aproximan al termino roedderita $(Na,K)_2(Mg,Fe)_5Si_{12}O_{30}$, de la serie osumilita.

	Cr 1	Cr 2	Cr 3	Cr 4	Cr 5	Cr 6
Elementos	%	%	%	%	%	%
O	39.75	35.12	40.03	31.36	33.63	36
Na	2.47	1.31	3.88	3.88	0.7	0.38
Mg	8.32	9.89	10.21	11.56	9.07	8.84
Al	1.83	2.15	1.85	1.32	1.24	2.46
Si	34.98	35.72	28.67	34.89	37.62	34.78
K	2.81	3.53	1.86	2.57	5.05	3.55
Ca	0.57	1.3	0.92	0.86	1.26	1.75
Ti	0.48	0.53	0.79	0.58	0	0.85
Mn	0	0	0	0.51	0	0.44
Fe	8.8	10.45	11.81	12.44	11.42	9.35
Zr	0	0	0	0	0	1.6
Totales	100.01	100	100.02	99.97	99.99	100

Tabla1. *Composición química de las muestras estudiadas mediante microanálisis.*

El estudio por difracción de rayos X de monocristal de una muestra de color azul da como parámetros de celdilla unidad a=10.1038(9) y c=14.2954(3) y grupo espacial P6/mcc, valores muy similares a los suministrados para la chayesita en las bases de datos de la IMA. Por otra parte, los valores de celdilla unidad obtenidos para una muestra monocristalina de color rojo son a=10.0657(5) y c=14.3207(8), y con grupo espacial P-62c, valores que se ajustan a la fase roedderita. Datos muy similares fueron obtenidos por Velde et al. (1989) y Alietti et al. (1994).

CONCLUSIONES

De nuestro estudio concluimos que los cristales que tienen menos contenido en sodio y más contenido en potasio y cuya composición química se ajusta más a la fase de la chayesita, son los de color azul, que además se presentan mayoritariamente en las vacuolas de color grisáceo. Que este mineral es el que tiene Fe^{2+} en su fórmula, y el responsable del color azul de los cristales.

Por otra parte, los cristales con mayor contenido en sodio y menos potasio son los de color rojo, fase roedderita, presente en las vacuolas de coloración rojiza. El color de estos cristales es debido al Fe^{3+}. Todos los cristales estudiados presentan un contenido en magnesio aproximado a un 10%, acorde a las fórmulas propuestas; aluminio en pequeñas cantidades y que puede estar sustituyendo al silicio, calcio de las rocas carbonatadas donde encajan las lamproitas, y trazas de otros elementos como titanio, zirconio.....

Los minerales contenidos en las vacuolas de las rocas lamproíticas de Cancarix presenta una mineralogía de fases rica en Mg y Si y pobre en AL con una paragénesis de: olivino, richterita, flogopita, titanita, apatito, chayestia, o roedderita y clinopiroxeno. En ocasiones también se presentan con algunas zeolitas.

En relación al yacimiento, podemos decir que la zona oeste es más rica en vacuolas con cristales de roedderita, mientras que la zona este que, además es más cercana a la brecha de contacto, presenta lavas más fluidales con mayor contenido de cristales de chayesita.

REFERENCIAS

Abad, I., Reolid, M., Sánchez-Gómez, M. (2009): Procesos de Alteración Asociados a la Extrusión Volcánica de Cancarix. Macla, **11**. 21-22.

Alietti, E., Brigatti, M.F., Capedri, S., Poppi, L. (1994): The roedderite-chayesite series from Spanish lamproites: crystal-chemical characterization. Mineralogical Magazine, **58**, 655-662.

Nobel, F.A., Andriessen, P.A.M., Hebeda, Priem, H.N.A., Rondeel, H.E. (1981): Isotopic dating of the post-alpine neogene volcanism in the Betic Cordilleras, southern Spain. Geologie en Mijnbouw, **60**, 209-214.

Velde, D., Medenbach, O., Wagner, C., Schreyer, W. (1989) : Chayesite, $K(Mg,Fe)_4FeSi_{12}O_{30}$: A new rock forming silicate mineral of the osumilite group from the Moon Canyon (Utah) lamproite. American Mineralogist, **74**, 1368-1373.

Wagner, C., Velde, D. (1986): The mineralogy of K-rictherite-bearin lamproites. American Mineralogist, **71**, 17-37.

Modeling the behavior of the rare earth elements in acid drainages

Carlos Ayora (1*), Francisco Macías (2), Alba Lozano, (1), José-Miguel Nieto (2)

(1) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, CSIC, Jordi Girona 18, 08028 Barcelona
(2) Dpto de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA), Universidad de Huelva, Campus El Carmen, 21071 Huelva
*corresponding author: caigeo@idaea.csic.es

Key Words:lanthanides, yttrium, scandium, surface complexation, basaluminite, schwertmannite | **Palabras clave:** lantánidos, itrio, escandio, complejación superficial, basaluminita, schwertmannita

INTRODUCTION

Lanthanide series (from La to Lu) plus scandium (Sc) and yttrium (Y) are referred to as Rare Earth Elements (REE) according to recommendation by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). REE are essential raw materials for modern technological applications. In mining environments, the dissolution of Fe sulfides generates acidic solutions with H_2SO_4, and dissolution of rocks are much more intense in Acid Mine Drainage (AMD) than in the rest of weathering profiles. Once in solution, REE form sulfate complexes, which inhibit their sorption in clays and stabilizes them in the solution. Consequently, REE concentrations in AMD are orders of magnitude higher than in the rest of natural waters. Since AMD is expected to run for hundreds of years, the total reserves are virtually unlimited, and then, AMD could become a small but continuous source of REE. Moreover, due to their common use in modern industry, some toxicological studies suggest that REE could have a significant pathogenic potential. Therefore, knowing the mobility constraints of REE in natural waters and particularly in AMD is a target of interest.

REE geochemistry in AMD is strongly linked to pH, and therefore to AMD neutralization processes. Thus, when AMD effluents mix with the alkaline river water or are neutralized with limestone addition, its pH increases leading to schwertmannite (Schw) ($Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)_2$) and basaluminite (Bas) ($Al_4(SO_4)(OH)_{10}•5(H_2O)$) formation. At pH higher than 4.5, however, REE concentrations in the water decrease below detection levels, indicating that these elements are trapped in these two solid phases.

SAMPLING

Water and precipitate samples were collected from several mixing points of the Odiel river catchment where an alkaline stream received an acid discharge (PO, AG, DB, TO). The Rio Tinto (RT) locality corresponds to the reverse situation, where a small alkaline stream discharged into the Rio Tinto main stream. Finally, three solid samples of white precipitates (ES) were collected in different days at the outflow of treatment plant of Mina Esperanza, where Bas formed.

Water samples were taken with a syringe and filtered with 0.45 and 0.1 μm filters (Millipore), stored in 125 mL-polyethylene bottles, acidified down to pH < 2 with HNO3, and cooled during transport. The solid samples were collected with a syringe from the suspended precipitates clouds and left to decant in the bottle, dried and digested. The sampling campaigns were always carried out in February-Mars, the humid season. When possible, ochre and whitish precipitates were taken separately. Water samples and the solid digested in HNO_3 were analyzed by ICPMS and ICPAES.

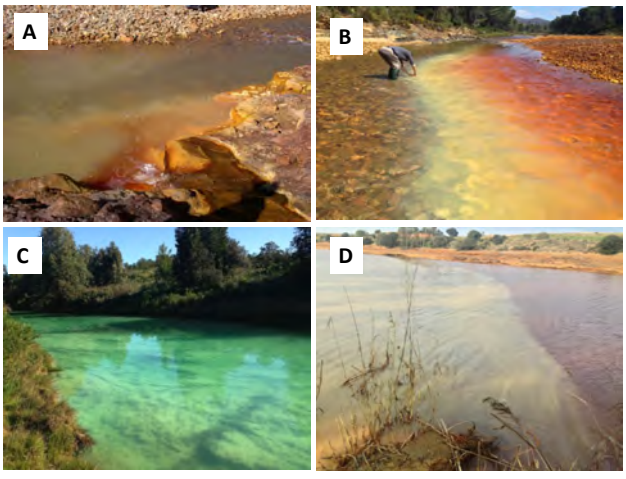


Figure 1. Pictures of the sampling points: A) precipitation of ferrhydrite (reddish) and Bas (whitish) at the mixing point of Mina Poderosa (PO) acid discharge and Odiel river; B) Precipitation of Schw (reddish) and Bas (whitish) mixing point of Agrio acidic discharge (right hand of the picture) and Odiel river (AG); C) Bas covering the bed of Dehesa Boyal stream (DB); D) Bas precipitation at the mixing an alkaline stream (left-low corner) and the Tinto river (RT).

MODEL

Sorption experiments of Sc, Y and lanthanides on Bas and Schw show that the sorption occurred at pH from 4 to 7, and increased with SO4 concentration in the solution. A thermodynamic model is proposed where the formation of monodentate surface complexes of sulfate-REE aqueous species MSO4+ (M accounting for REE), together with the species Sc(OH)2+ for scandium explained the measurements. Moreover, fractionation to the solid phase increased from La to Lu, with Y in an intermediate heavy REE position. Scandium sorption occurred at lower pH (Fig. 2A) as bidentate surface complexes of both sulfate and hydroxile-REE aqueous species. Similar sorption experiments were conducted with Schw. Here, REE sorption was occurring at pH similar to Bas, although Sc was retained at one unit lower pH (Fig. 2B). The aim of the present work is to test the validity of the thermodynamic models to predict the REE behavior in AMD environments, and discuss the main limitations and uncertainties.

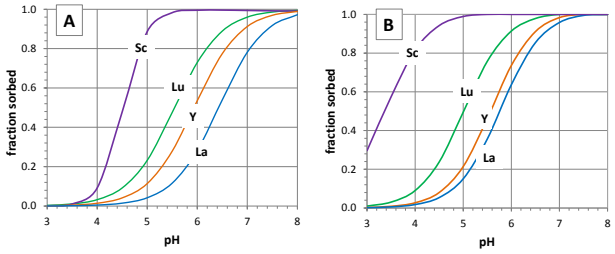


Figure 2. Variation of the fraction sorbed in Bas (A) and in Schw (B) with pH for four selected REE.

RESULTS AND DISCUSSION

The precipitates formed at the mixing waters are made up of a mixture of Fe(III) and Al hydroxi-sulfates. When Fe and Al phases can be distinguished, they are formed by Schw and Bas, respectively. Schw does not contain REE, whereas these elements are entirely retained in Bas.

According to laboratory sorption experiments, both Schw and Bas adsorb REE at pH between 4 and 7. Therefore, the lack of REE in Schw is attributed to the formation of this mineral at pH below 4, whereas Bas precipitation occurs at pH higher than 4.5. This pH values are consistent with those measured in the pore water of the two zones, Schw and Bas, measured in neutralization columns of AMD with limestone (Ayora et al., 2016).

The surface complexation model onto the Bas surface has been used to predict the REE removal in mixing waters. The model is able to anticipate the main trend of the REE distribution pattern observed in the solid phase, regardless the AMD sulfate concentration (Fig. 3). This distribution pattern confirms the selective partition of medium and heavy REE and Y with respect to light REE.

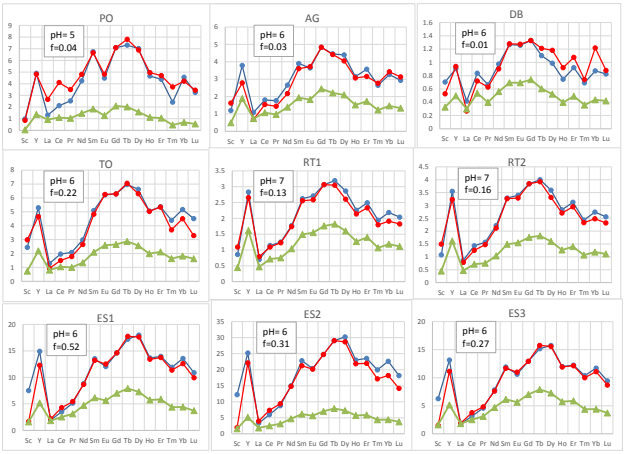


Figure 3. REE patterns of solid precipitates from the study area: analyzed (red) and predicted (blue). The concentrations of the parent AMD (green triangles) are also plotted for comparison. All the solid concentrations are normalized to the North American Shale Composite (NASC) and scaled to the same Gd value by multiplying them by a factor f.

There are, however, some uncertainties in the modeling. First, the dilution of the REE content in AMD occurring in the mixing at the same time as precipitation precludes an accurate prediction of the REE concentration in the solid. Nevertheless, the dilution factor caused by water mixing can be independently estimated from other conservative solutes, at least within the order of magnitude. A second uncertainty is the estimation of the pH at which sorption occurs. This final pH of the mixture is obviously in the range between the two mixing end members, and could be approached from the geochemical modeling of the major element chemistry and flow proportions of these two end members. However, even so, this calculation assumes that all the reactions occur instantaneously. As deduced from the sorption breakthrough curves, a sub or overestimation of the sorption pH would lead to an over or underestimation of the heavy REE with respect to light REE, as deduced from Fig. 2.Finally, an inconsistency was observed in the Sc behavior. Whereas Sc is predicted to sorb in Schw at pH between 3 and 4, the field samples of this mineral formed at pH higher than 3 shown Sc concentration below detection level (<0.4 μg/L). More research is needed to confirm or not the possible segregation of Sc from the rest of REE at low pH.

REFERENCES

Ayora C, Macías F, Torres E, Lozano A, Carrero S, Nieto JM, Pérez-López R,Fernández-Martínez A. Castillo-Michel H. (2016) Recovery of Rare Earth Elements and Yttrium from Passive-Remediation Systems of Acid Mine Drainage. Environmental Science & Technology, 50: 8255-8262

New observations by X-ray fluorescence microscopy provide insights for the origin of Aguablanca sulfide-matrix breccias in SW Spain

Stephen J. Barnes (1), Rubén Piña (2*), Margaux LeVaillant (1), Lorena Ortega (1), Rosario Lunar (1, 3)

(1) CSIRO Mineral Resources, Perth (Australia)
(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid (Spain)
(3) Instituto de Geociencias IGEO (UCM-CSIC), Madrid, Spain
* corresponding author: rpinagar@ucm.es

Palabras Clave: Aguablanca, sulfuros magmáticos, brechas. | **Key Words:** Aguablanca, magmatic sulfide, breccia.

INTRODUCTION

Sulfide-matrix breccia ores are common features of deposits hosted within mafic conduit-style intrusions. They account for a large proportion of Ni-Cu sulfide-rich ores in a number of deposits including the sub-layer and offset dyke deposits at Sudbury (Lightfoot, 2016), deep portions of the feeder dyke system and margins of the Ovoid and Eastern Deeps orebodies at Voisey's Bay, (Barnes et al., 2017), Nebo-Babel (Seat et al., 2007) and particularly in the subject of this contribution, the Aguablanca deposit in SW Spain (Piña, 2019). Genetic interpretations of sulfide matrix breccias have fallen into four main categories (Barnes et al. 2019): tectonic "durchbewegung" origins, upward emplacement of sulfide-rich slurries due to late stage compression in intrusive complexes, downward emplacement as sulfide-rich gravity flows during backflow in sill-dyke complexes or into footwall offset dykes, and gravity-driven downward percolation of sulfide liquid through the matrix of original silicate-matrix intrusion breccias.

This study presents microbeam XRF mapping to reveal petrographic features, textures and chemical zoning patterns in Aguablanca sulfide-matrix breccia ores at a scale of mm-cm.

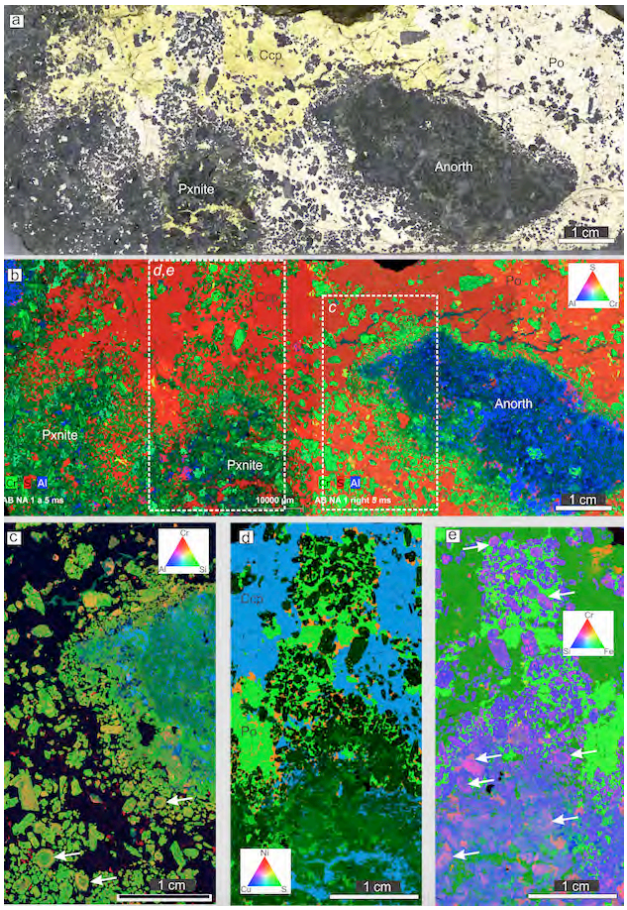
THE AGUABLANCA SULFIDE-MATRIX BRECCIA

The economic Aguablanca Ni-Cu mineralization occurs as a subvertical elongate funnel sulfide-matrix breccia (about 250–300m wide N-S, about 600m long E-W, a dip of 70-80ºN) located in the northern part of the Aguablanca stock. Within the breccia, the sulfide mineralization is concentrated in northward dipping and E-W-trending subvertical orebodies characterized by a variably mineralized matrix hosting unmineralized mafic-ultramafic igneous and host country rock inclusions. Two main types of ore mineralization are distinguished: semi-massive (up to 85 vol. % sulfides) and disseminated ores (< 20 vol. % sulfides). In the semi-massive ore, sulfides poikilitically enclose euhedral to subhedral crystals of olivine, pyroxene and/or plagioclase. Typically, the semi-massive ore occurs in the core of the breccia surrounded by the disseminated ore, which grades outwards without changes in the silicate mineralogy to sulfide-free gabbronorite.

MICROBEAM XRF OBSERVATIONS

Microbeam XRF mapping has revealed a number of distinctive features of the Aguablanca breccia: a) the matrix of the breccias is a bimodal mixture of pyroxenite or pyroxene gabbro and sulfide, with variable degrees of disaggregation of pyroxenite or anorthosite clasts (Fig. 1) along original grain boundaries accompanying infiltration by sulfide liquid. In these cases, margins of pyroxenitic inclusions show a progression into "clouds" of individual crystals that become progressively dispersed into the sulfide matrix. These common textures are referred as "soft-wall" breccias. b) Silicate fragments and disaggregated pyroxene grains are preferentially enclosed in former MSS (now pyrrhotite-pentlandite) relative to chalcopyrite (Fig. 1d). c) The pyroxenitic gabbro contains euhedral clinopyroxene grains that show reverse zoning in Cr (Cr poor cores, Cr-rich rims) (Fig. 1c). Some gabbroic clasts also contain such grains, implying that the zoning pre-dates formation of the breccias. Identically zoned pyroxene grains of similar habit and size are observed entirely enclosed in sulfide around the edges of the inclusions. Significantly, the most Cr-rich zones of these pyroxenes are not located at the outer contacts with sulfide, further arguing that this zonation is not the consequence of reaction with sulfide.

***Fig 1**. Sample AB-NA1. a) Polished slab, Anorth=anorthositic gabbronorite, Pxnite=pyroxenite. b-e) Tornado false-color 3 element maps*



from microbeam XRF mapping. Assignment of elements to channels (red, green, blue) indicated on color triangles on each image. b) whole slab, S-Cr-Al, sulfides show up red. c) Cr-Si-Al – plagioclase in turquoise-blue shades, pyroxene orange (Cr-rich) to green; reverse Cr-zoned pyroxenes highlighted (arrows); note pyroxenite rind around anorthositic gabbro clast, lower right. d-e) same field of view, Ni-S-Cu and Cr-Fe-Si respectively; note cluster of disaggregated pyroxene grains enclosed in pyrrhotite (Po, top center) compared with adjacent inclusion-poor chalcopyrite (Ccp). Cr-zoned pyroxenes arrowed. (Barnes et al. 2018)

This indicates that the "crystal clouds" surrounding the inclusions are derived by disaggregation of original pyroxene orthocumulate with preferential removal of an original interstitial silicate component. d) The country rock clasts show varying but generally very minor degrees of marginal chemical interaction where in contact with gabbroic matrix, evident as narrow (mm-scale) zones of enrichment of Fe (calc silicates), Cr (some calc silicates), and K (metapelites). These zones are restricted to the outer few mm at most. e) None of the country rock clasts contain sulfides, which are restricted to interstitial or patchy net-textured domains within the pyroxenitic melagabbro matrix.

ORIGIN OF SULFIDE-MATRIX BRECCIA

From the foregoing observations, we suggest that the sulfide matrix breccias at Aguablanca, like those at Voisey's Bay (Barnes et al. 2017), are the result of sulfide liquid infiltration into pre-existing, probably still partially molten, silicate-matrix intrusion breccias. This descending sulfide infiltration probably caused the upward displacement of relatively buoyant silicate melt component and partial melting of silicate clasts and pyroxene matrix promoting their disaggregation along original crystal boundaries. The sulfide-matrix breccia may have formed as a result of downward gravity flows into the neck of the funnel-shaped Aguablanca intrusion during a period of back-flow, at the waning stage of the final magmatic episode in a long-lived conduit system, following the earlier accumulation of gabbroic cumulates with disseminated sulfides inwards from the margins of the intrusion (Barnes et al. 2018). These gravity flows may have incorporated sulfide liquid along with silicate magma and a "sludge" of variably digested xenoliths, or the sulfide liquid may have been added later as a result of downward flow of gravitationally unstable pools of sulfide liquid originally deposited higher in the system. This mechanism suggests that the Aguablanca ore breccias formed by essentially passive in-situ processes, and there is no necessity to invoke high-energy processes analogous to hydrothermal explosion breccias, or tectonic processes such as seismic pumping. From a point of view of exploration, assuming the model of gravity-driven percolation of sulfide liquid into a pre-existing silicate-matrix breccia, the Cu-rich sulfide liquid could have drained out from the semi-massive sulfides toward at some point below the current breccia, waiting to be discovered at depth.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was partially financed by the Spanish research projects CGL2014-53210-P and RTI2018-099157-A-100

REFERENCES

Barnes, S.J., Le Vaillant, M., Lightfoot, PC. (2017): Textural development in sulfide-matrix ore breccias and associated rocks in the Voisey's Bay Ni-Cu-Co deposit, Labrador, Canada. Ore. Geol. Rev., **90**, 414-438. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2017.03.019.

—, Piña, R., Le Vaillant, M. (2018): Textural development in sulfide-matrix breccias in the Aguablanca Ni-Cu deposit, Spain, revealed by X-ray fluorescence microscopy. Ore. Geol. Rev., **95**, 849-862, DOI: 10.1016/j.oregeorev.2018.03.004.

—, Staude, S., Le Vaillant, M., Piña, R., Lightfoot, PC. (2019): Sulfide-silicate textures in magmatic Ni-Cu-PGE sulfide ore deposits: massive, semi-massive and sulfide-matrix breccia ores. Ore. Geol. Rev., **101**, 629-651, DOI: 10.1016/j.oregeorev.2018.08.011.

Lightfoot PC. (2016): Nickel Sulfide Ores and Impact Melts. Elsevier, 680 p.

Piña, R. (2019): The Ni-Cu-(PGE) Aguablanca ore deposit (SW Spain). Springer, 78 p.

Seat, Z., Beresford, SW., Grguric, BA., Waugh, RS., Hronsky, JMA., Gee, MAM., Groves, DI., Mathison, CI. (2007): Architecture and emplacement of the Nebo-Babel gabbronorite-hosted magmatic Ni-Cu-PGE sulphide deposit, West Musgrave, Western Australia. Min. Dep., **42**, 551-581, DOI: 10.1007/s00126-007-0123-9

Análisis del comportamiento de hormigones en procesos de carbonatación mineral para la captura de CO_2

Rocío Baya-Arenas (1), Patricia Aparicio (1*), Vicente Flores (2), Domingo Martín-García (1),

(1) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química, Universidad de Sevilla, 41012, Sevilla (España)
(2) Departamento de Construcciones Arquitectónicas II, E.T.S. de Ingeniería de Edificación, Universidad de Sevilla, 41012, Sevilla (España)

*corresponding author: paparicio@us.es

Palabras Clave: Carbonatación mineral, Captura de CO_2, Hormigones. | **Key Words:** Mineral carbonation, CO_2capture, Concrete.

INTRODUCCIÓN

El cambio climático es un desafío a largo plazo, pero requiere una acción urgente debido al ritmo de la acumulación de los gases de invernadero en la atmósfera y a los riesgos de que la temperatura aumente, ya que las concentraciones de dióxido de carbono han aumentado en un 40% desde la era preindustrial (IPPC, 2013). Para mitigar las consecuencias de esta situación global, las emisiones de CO_2 deberían reducirse y las principales medidas propuestas conducen a reducir el consumo de energía de la quema de combustibles fósiles, promover el uso de energías procedentes de fuentes no contaminantes y el uso de tecnologías de captura, transporte y almacenamiento de CO_2.

La carbonatación mineral es un proceso que imita los fenómenos que ocurren durante la meteorización de las rocas. Este proceso fue propuesto como alternativa a la reducción de CO_2 (Seifritz, 1990), y tiene la ventaja de que los minerales formados son similares, a los productos finales de los procesos geológicos que son estables a lo largo de periodos geológicos. El desafío es acelerar estas reacciones naturales hasta el punto donde el CO_2 puede ser fijado a la misma velocidad que se genera en la quema de combustibles fósiles.

En este trabajo se han evaluado las posibilidades de carbonatación mineral de distintas tipologías de hormigones a través de un proceso que pueda ser económico y rentable a gran escala y viable desde el punto de vista medioambiental.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se llevaron a cabo una serie de ensayos cualitativos y cuantitativos para relacionar los parámetros que caracterizan al material con las cinéticas de carbonatación. Los materiales empleados para el estudio fueron 3 hormigones de árido calizo de diferentes resistencias mecánicas (20, 25 y 30 N/mm^2) y 2 hormigones de árido silíceo (de 20 y 30 N/mm^2, respectivamente). Las muestras fueron trituradas y homogeneizadas y caracterizadas desde el punto de vista mineralógico por difracción de rayos X (DRX) y desde el punto de vista químico por fluorescencia de rayos X (FRX).

Una vez realizada la caracterización previa, se seleccionaron aquellos hormigones que presentaban mejores cualidades según el contenido en calcio y magnesio para ensayar su reactividad con el CO_2 en los reactores estancos de acero inoxidable con las siguientes condiciones de ensayo: 10 bar de presión, 4:1 relación sólido/agua (20% de humedad) y temperatura ambiente.

El contenido en carbonato de las muestras carbonatadas en reactor se determinó mediante dos métodos analíticos: análisis térmico diferencia/termogravimétrico y analizador elemental para C. Su presencia fue corroborada por DRX y microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX). La cuantificación de las fases minerales por DRX se realizó de forma semicuantitativa utilizando el método de intensidades de referencia.

En las muestras que presentaron mayor ratio de carbonatación se estudió tanto el sistema poroso (micro- y nanoporosidad) mediante isotermas de adsorción de N_2 y CO_2 La macro- y mesoporosidad se estudiaron utilizando un porosímetro de intrusión de mercurio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización y selección de las muestras

El contenido en CaO varía desde un 9,88% a un 50,13%, y el contenido en MgO varía entre un 0,5% y un

5,46%. También el contenido en SiO_2 es bastante diverso y varía, de acuerdo con el tipo de hormigón entre 6,62% y 70,61%. En los DRX puede comprobarse la concentración de las fases minerales, que corresponden en su mayoría a calcita ($CaCO_3$), dolomita ($MgCO_3$), y cuarzo (SiO_2). Junto a estas fases se encuentran otras potencialmente carbonatables como portlandita, wollastonita y anortita.

Tras evaluar su composición básica se seleccionaron tres muestras (Hs1, Hs2 y Hc1) para el estudio completo de carbonatación. Sobre las muestras seleccionadas, de acuerdo con los criterios indicados, se estudió la carbonatación mineral en diferentes periodos de tiempo; 24 horas, 5 días, 10 días y 30 días. A partir de la evaluación del proceso en función del tiempo, se complementó el estudio con el hormigón que presentó el comportamiento más favorable, analizándose la influencia del tamaño de partícula y reproduciéndose los ensayos de caracterización sobre muestras de tamaños de 2 mm, 1 mm y 500 µm. (Tabla 1).

Tipo de Hormigón	Muestras preseleccionadas	Tamaño grano (mm)	Presión (bar)	Tiempo (días)	PC (%)	P(CaCO3) (%)	ΔCaCO3 (%)
Árido silíceo	Hs1 Original	-	-	0	2,03	4,60	0,00
	Hs1	2	10	1	2,13	4,84	0,24
			10	5	2,84	6,51	1,91
			10	10	3,09	7,03	2,43
			10	30	3,39	12,25	7,65
		1	10	1	5,84	13,28	8,68
			10	5	6,32	14,37	9,77
			10	10	6,85	15,57	10,97
			10	30	7,03	16,21	11,61
		0,5	10	1	7,0	15,91	11,31
			10	5	7,1	16,14	11,54
			10	10	8,01	18,21	13,61
		0,5	1	30	8,53	19,39	14,79
	Hs2 Original	-	-	0	7,84	18,01	13,41
	Hs2	0,5	10	30	5,38	12,36	0,00
			10	1	5,66	13,00	0,64
			10	5	6,19	14,22	1,86
			10	10	6,27	14,40	2,04
			10	30	6,43	14,77	2,41
Árido calizo	Hc1 Original	-	-	0	21,51	48,89	0,00
	Hc1	0,5	10	1	21	48,73	0,00
			10	5	20,93	48,57	0,00

***Tabla 1**. Ensayos de carbonatación de las muestras seleccionadas*

La muestra de Hs1 de tamaño de grano de 500 µm obtuvo el mayor rendimiento en la carbonatación alcanzándose un 14,79% de calcita de nueva creación. En la figura 1 se observa la morfología de los cristales de carbonatos neoformados.

Las isoterma de adsorción de N_2 y CO_2 de la muestra Hs1 500 µm tratada durante 30 días es más baja que la adsorción en el hormigón original. Esta disminución debe estar relacionada con la retención química de CO_2. La porosimetría de intrusión de mercurio también indica que el tratamiento con CO_2 produjo una disminución en la macro- y mesoporosidad debido a la retención química de CO_2.

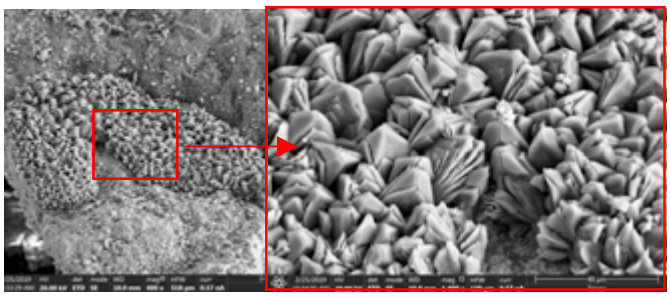


***Fig 1**. Observaciones al SEM de cristales de calcita en la muestra Hs1 de tamaño 500 µm*

CONCLUSIONES

Este trabajo demuestra la posibilidad de utilizar residuos de hormigones para la carbonatación mineral en poco tiempo. El rendimiento de la carbonatación es mayor a menor tamaño de grano. Se consigue un 15% de retención en forma de carbonato tras 30 días de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha financiado con el Proyecto de Excelencia P12-RNM-568 financiado por la Junta de Andalucía (Consejería de Economía y Conocimiento) (P12-RNM-568 MO Project).
Los análisis por DRX, FRX, SEM, Isotermas de adsorción y porosimetría de intrusión de Hg se han realizado en el Centro de Innovación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

REFERENCIAS

IPCC. (2013): Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (p. 11).
Seifritz W. (1990): CO2 disposal by means of silicates. Nature 345, https://doi.org/10.1038/345486b0. 486–486.

Solución sólida en micas sintetizadas hidrotermalmente a partir de caolinita a 400ºC

María J. Bentabol (1*), Isabel Abad (2)

(1) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga, 29071, Málaga (España)
(2) Departamento de Geología y CEACTierra. Universidad de Jaén, 23071, Jaén (España)
* corresponding author: bentabol@uma.es

Palabras Clave: caolinita, síntesis hidrotermal, mica blanca, mica intermedia sodo-potásica. | **Key Words:** kaolinite, hydrothermal synthesis, white mica, intermediate Na-K mica.

INTRODUCCIÓN

La transformación de caolinita en mica dioctaédrica ha sido descrita y sintetizada en diferentes condiciones de temperatura, pH y ambientes químicos (Chermark y Rimstidt, 1990; Huang, 1993; Bauer et al., 1998; Bentabol et al., 2003, 2006a). Sin embargo, la transformación de la caolinita en micas trioctaédricas no ha sido estudiada. No obstante, la biotita se ha sintetizado a partir de geles a altas temperaturas (Hewitt y Wones, 1975; Frank-Kamenetskii et al., 1990; Papin et al., 1997; Boukili et al., 2015).

El objetivo de este trabajo ha sido investigar la sustitución de Al por Mg en la capa octaédrica de las micas sintetizadas a 400ºC a partir de caolinita, utilizando soluciones con diferente contenido en Mg^{2+} y en Na^{+} y/o K^{+}.

METODOLOGÍA

En esta investigación se describe la síntesis de micas a partir de caolinita de Georgia de baja cristalinidad (patrón KGa-2), sometida a una intensa molienda. Para ello se ha trabajado con tres sistemas químicos: Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O (reacciones RH y R), K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O (reacciones PH y P) y K_2O-Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O (reacciones SH, S y OH) en reactores de alta presión Inconel 600 (Parr 4740), a temperatura constante de 400ºC y con una relación solución:sólido de 1:15. Las reacciones indicadas para cada sistema químico se diferencian en los tiempos de reacción (entre 30 minutos y 30 días) y las diferentes concentraciones de Mg^{2+} (0,27 y 0,40 mol/L) empleadas en la síntesis.

Los productos sólidos de las reacciones han sido caracterizados mediante difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y microscopía electrónica de transmisión, en este último caso, con la fracción < 2µm de las muestras seleccionadas embutidas en resina epoxi.

RESULTADOS

Difracción de rayos X

El análisis de los difractogramas de rayos X obtenidos de los productos sólidos formados en las distintas reacciones indican la presencia de la asociación mineral mica + caolinita rica en Mg + serpentina alumínica, junto a cantidades menores de boehmita (reacciones PH y P), natrolita potásica (reacciones SH y S) y sodalita (reacciones RH y SH). La caolinita y la serpentina son muy similares a las sintetizadas en trabajos previos (Bentabol et al., 2006b, 2010).

Las diferencias más importantes entre las reacciones es el contenido en Mg en solución. Este contenido hace que la relación mica/serpentina+caolinita decrezca cuando aumenta el contenido en Mg. Sin embargo, no influye en la composición de la capa octaédrica.

El aumento de tiempo de reacción produce dos cambios evidentes, la mejora en la resolución de las reflexiones y la aparición de clorita. En las reacciones ensayadas con K se observó un estrechamiento del pico a 10.21 Å, acompañado de un aumento del espaciado de la reflexión 060. En las reacciones libres de K se observa una clara evolución de una fase micácea a 12 Å hasta 9.65 Å, correspondiente a una mica tipo preiswerkita (biotita sódica), pasando a paragonita a las 3 horas de reacción.

Se realizó el refinamiento de los parámetros de la celdilla, recogidos en la tabla 1.

Tabla 1. *Parámetros (Å) de la celdilla unidad de algunas de las micas sintetizadas.*

Reacción	*a*	*b*	*c*	□
PH-1 día	5,267	9,169	10,153	99,90
PH-30 días	5,347	9,286	10,264	100,26
RH-1 día	5,220	9,050	9,790	100,21
RH-30 días	5,220	9,043	9,798	100,22

Microscopía electrónica de transmisión

El estudio realizado mediante microscopía electrónica reveló, en el caso de las reacciones en el sistema con K, la siguiente evolución con el tiempo de reacción: a 30 minutos, flogopita + mica blanca + serpentina + caolinita, a 3 horas, la misma asociación, pero desaparece la caolinita, que se transformó a tiempos largos en biotita+clorita (Tabla 2, 3). La mica blanca se caracteriza por una combinación de sustitución fengítica y biotítica (Tabla 2, 1) y, la biotita, por la presencia de elevados contenidos en ^{VI}Al (Tabla 2, 2-3).

En las reacciones libres de K se observaron cristales grandes de serpentina y caolinita asociados a partículas de pequeño tamaño de mica sódica. La diferencia fundamental observada con el tiempo de reacción fue en la composición de estas micas. A pocas horas, las micas muestran composiciones sódicas de carácter illítico (Tabla 2, 6-7) y, a 30 días de reacción, las partículas tienen más Mg, como la preiswerkita (Tabla 2, 4-5).

El sistema más complejo fue el de las micas sintetizadas utilizando Na y K, donde se observaron dos poblaciones de micas. La población más abundante mostró que dominaba la sustitución fengítica y una gran variedad de proporciones de Na/K, desde moscovita a mica sódica, pasando por micas intermedias; la segunda población se caracteriza por la sustitución biotítica y una relación Na/K también variable (Tabla 2, 6-8).

Espectroscopia infrarroja

En los espectros de infrarrojos de los productos sólidos de las reacciones se observan las bandas características de las micas, pero a pocas horas de reacción aparecen asociadas a caolinita y, a tiempos largos, a serpentina.

DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos mediante DRX y TEM son coherentes y complementarios, ya que el TEM permite, además, discriminar aspectos composicionales y confirma que en la asociación mica+serpentina-Al+caolinita-Mg obtenida a partir de la caolinita a 400 ºC, las micas neoformadas se caracterizan por una composición muy variada (Tabla 2).

El incremento del contenido en Mg^{2+} en solución causó un incremento de la relación serpentina/mica en los productos de las reacciones, sin embargo, parece que no afecta de manera importante a las composiciones de la mica ni de la serpentina.

El aumento de la relación Na/K en los sistemas ensayados con Na+K causó un relativo descenso en la presencia de los términos ricos en K.

Tabla 2. *Composiciones medias de las micas sintetizadas en las distintas reacciones.*

	PH			RH		SH	OH	S
	1	2	3	4	5	6	7	8
Si	3.25	2.89	2.69	3.74	3.61	2.93	3.30	3.20
^{IV}Al	0.75	1.11	1.31	0.26	0.39	1.07	0.67	0.80
^{VI}Al	1.83	1.15	1.05	1.65	1.28	1.81	1.84	1.75
Fe	0.15		0.98	0.04	0.06	0.05	0.02	
Ni		0.29		0.05	0.08	0.07		
Mg	0.12	1.22	0.72	0.28	0.87	0.96	0.13	0.31
∑oct	2.10	2.66	2.75	2.01	2.30	2.89	1.99	2.06
Na				0.57	0.66	0.20	0.48	0.74
K	0.72	0.65	0.77			0.56	0.48	0.20

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha recibido financiación del Proyecto CGL-2012-31872 y los Grupos de Investigación de la Junta de Andalucía RNM-199 y RNM-325.

BIBLIOGRAFÍA

Bauer, A.; Velde, B.; Berger, G., 1998. Kaolinite transformation in high molar KOH solutions. Appl. Geochem., 5, 619-629.

Bentabol, M.; Ruiz Cruz, M.D.; Huertas, F.J.; Linares, J., 2003. Hydrothermal transformation of kaolinite to illite at 200 and 300°C. Clay Miner., 38, 161-172.

—, Huertas, F.J.; Linares, J., 2006a. Chemical and structural variability of illitic phases formed from kaolinite in hydrothermal conditions. Appl. Clay Sci., 32, 111-124.

—, Huertas, F.J.; Linares, J., 2006b. Hydrothermal synthesis of Mg- and Mg-Ni-rich kaolinite. Clays Clay Miner., 54, 667-677.

—, Sobrados, I., 2010. Chemistry, morphology and structural characteristics of synthetic Al-lizardite. Clay Miner., 45, 131-143.

Boukili, B.; El Moutaouakkil, N.; Robert, J.L.; Meunier, A.; Della Ventura, G., 2015. Experimental investigation of trioctahedral micas in the Na_2O-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HF system. J. Mater. Environm. Sci., 6, 2917-2928.

Chermak, J.A. & Rimstidt, J.A., 1990. The hydrothermal transformation rate of kaolinite to muscovite/illite. Geochim. Cosmochim. Acta, 54, 2979-2990.

Frank-Kamenetskii, V.A.; Goilo, E.A.; Kotov, N.V.; Rieder, M., 1990. Structural transformation of kaolins into (Ni, Al) serpentine-like phases and subsequently into trioctahedral micas under hydrothermal conditions. Clay Miner., 25, 121-125.

Hewitt, D.A. & Wones, D.R., 1975. Physical properties of some synthetic Fe-Mg-Al trioctahedral biotites. Am. Mineral., 60, 854-862.

Huang, W.L., 1993. The formation of illitic clays from kaolinite in KOH solution from 225 ºC to 350 ºC. Clays Clay Miner., 41, 645-654.

Papin, A.; Sergent, J.; Robert, J.L., 1997. Intersite OH-F distribution in an Al-rich synthetic phlogopite. Eur. J. Mineral., 9, 501-508.

Mineralogía del material particulado originado durante neutralización estuarina de drenajes ácidos de mina (Huelva, España)

Pedro Borrego-Rodríguez (1*), Rafael Pérez-López (1), María Dolores Basallote (1), Annika Parviainen (2)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)
(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC & UGR, Avda. de las Palmeras 4, 18100 Armilla Granada, (España)
* corresponding author: pedro.borrego@dct.uhu.es

Palabras Clave: Drenaje Ácido de Mina, Elementos traza, Mezcla estuarina | **Key Words:** Acid Mine Drainage, Trace elements, Estuarine mixture

INTRODUCCIÓN

Los entornos mineros abandonados de la Faja Pirítica Ibérica (FPI; SO de España) son un foco de contaminación crónica debido a la producción de unos lixiviados conocidos como Drenajes Ácidos de Mina (AMD). Estos lixiviados ácidos resultan de la explotación incontrolada de depósitos minerales ricos en sulfuros y de la exposición de los residuos resultantes al oxígeno y al agua. El AMD se caracteriza por tener altas concentraciones de sulfatos, hierro y otros metales y metaloides, siendo uno de los mayores responsables de la contaminación y degradación de las aguas. Los ríos Tinto y Odiel (Huelva) representan casos extremos de contaminación por el AMD. Ambos ríos confluyen hacia el Océano Atlántico a través del estuario de Huelva, descargando en el entorno estuarino aguas ácidas y altas concentraciones de contaminantes de origen minero. Durante la mezcla estuarina, se producen cambios en las propiedades hidroquímicas de las aguas (principalmente por variaciones de pH y de salinidad) dando lugar a una serie de procesos que interfieren en las concentraciones finales de los elementos traza en solución (Elbaz-Poulichet et al., 2001). El presente estudio se centra en la caracterización mineralógica de los precipitados de Fe que se forman durante la mezcla de agua fluvial ácida con agua de mar alcalina en zonas estuarinas y de los procesos geoquímicos que controlan la movilidad de algunos contaminantes, especialmente As. Esta información será de especial relevancia para conocer el aporte real de contaminantes al Océano Atlántico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para simular la mezcla estuarina, se hicieron experimentos en el laboratorio. Dos muestras representativas de AMD procedentes de la cuenca fluvial del río Tinto fueron recogidas, una en Niebla, justo antes de la desembocadura del río en el estuario, y la otra en Túnel 16, dentro de la zona minera de Zarandas-La Naya, en la parte alta de la cuenca fluvial. Además, se tomó una muestra de agua del estuario.

Los parámetros físico-químicos de las muestras fueron medidos in situ con un equipo multiparamétrico HACH. En el laboratorio, se llevaron a cabo experimentos de valoración mediante la adición gota a gota de agua de mar sobre un volumen inicial de AMD. Los parámetros físico-químicos fueron medidos en continuo durante todo el ascenso de pH hasta valores de 7.5. Una vez terminada la valoración, los experimentos fueron repetidos en las mismas condiciones con el objetivo de recoger muestras de solución a diferentes valores de pH y de sólido precipitado (a valores de pH 4, 5.5 y 6.5). Las muestras líquidas, filtradas a 0.45 □ m, fueron analizadas mediante HPLC para la determinación de aniones y mediante ICP-OES/MS para el análisis de cationes. La alícuota para el análisis de cationes se aciduló a pH < 1 con HNO_3 suprapur. Además, se realizó un muestreo de agua en diferentes puntos del estuario de Huelva para todo el rango de pH de mezcla entre AMD y agua de mar. Las muestras de agua (aprox. 10 L) fueron filtradas a 0.45 μm para estudiar la mineralogía del material particulado atrapado en los filtros. La caracterización de los sólidos de la valoración y del material particulado del estuario fue realizada mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido de alta resolución (ESEM-EDS) en la Universidad de Granada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hidroquímica

Los lixiviados de AMD presentaron condiciones de alta acidez con valores de pH de 2.4 y 2.8 para Niebla y Túnel 16 respectivamente, mientras que el valor de pH del agua de mar fue 7.1. Como se ha descrito en otros trabajos nuestros (p.e. Borrego-Rodríguez et al., 2018),

durante la mezcla estuarina se produce un aumento progresivo de los valores de pH que causa la precipitación de metales tales como Fe y As. El resto de metales, tales como Zn y Cd, tienen un comportamiento conservativo; es decir, se mantienen en solución. Las concentraciones iniciales de los contaminantes no conservativos fueron 112 mg/L de Fe (100% de Fe(III)) y 0,024 mg/L de As para Niebla, y 3672 mg/L de Fe (90% de Fe(II)) y 0,348 mg/L de As para Túnel 16. En Niebla, Fe y As fueron retirados de solución a pH alrededor de 4; mientras que en Túnel 16 una parte del Fe se retira a pH alrededor de 4 junto con As; sin embargo, la mayoría precipita a valores de pH cercanos a la neutralidad. Esta diferencia se debe al diferente estado de oxidación de Fe en el agua de partida.

Caracterización mineralógica

El análisis mineralógico por DRX de las muestras obtenidas en la valoración y del material particulado del estuario a pH próximos a 4 muestra que los sólidos neoformados durante la mezcla de agua fluvial ácida con agua de mar alcalina presentan baja cristalinidad por la falta evidente de picos de difracción. Sin embargo, los picos de baja intensidad parecen corresponder con schwertmannita ($(Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)\cdot nH_2O$; Fig. 1).

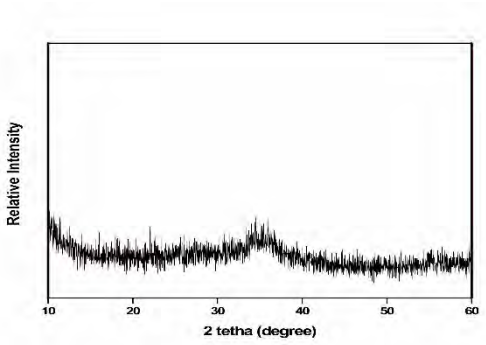


***Fig 1**. Difractograma de material particulado tomado a pH 4, correspondiente a Schwertmannita.*

Esta fase ha sido también constatada al SEM donde se observa un agregado nanocristalino con la típica morfología pincushion o hedgehog de 1 μm de diámetro aproximadamente. (Fig. 2c). La composición química del mineral se muestra a través del EDS y, como se esperaba, el S, O y Fe son los principales constituyentes. La precipitación de Fe(II) próximo a 7 se atribuye a la fase neoformada green rust ($Fe_6(OH)_{12}(SO_4)$), la cual es una fase altamente inestable en condiciones oxidantes y posiblemente su oxidación ha evitado su identificación.

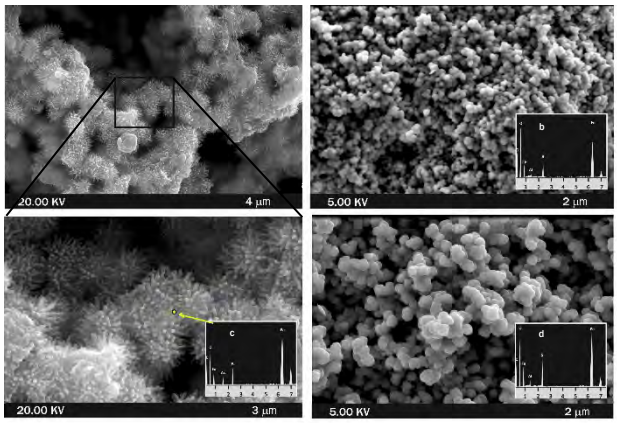


***Fig 2**. Imágenes SEM de algunas muestras representativas de: (a) y (c) Estuario, (b) Niebla y (d) Túnel 16.*

Concomitante con la precipitación de Fe como schwertmannita, se produce también la eliminación del As en solución, como se observa también en algunos análisis de EDS (Fig. 2c). Por un lado, la superficie de schwertmannita se carga positivamente a pH ácidos; mientras que, por otro lado, la principal especie acuosa de As es un anión ($H_2AsO_4^-$). Ambos aspectos en conjunción explican la elevada afinidad de este contaminante por schwertmannita mediante un proceso de adsorción (Carrero et al., 2015). Sin embargo, a pH cercanos a la neutralidad, se observa en la muestra de Niebla un aumento en las concentraciones disueltas de Fe y As asociado a la posible inestabilidad de los precipitados de schwertmannita en el medio marino.

CONCLUSIONES

Este trabajo concluye en dos aspectos principales: I) en un principio, el As queda retenido por la precipitación de schwertmannita en el estuario pasando de solución a formar parte de los sedimentos que se acumulan en el estuario y II) posteriormente, una parte del As se desorbe y podría alcanzar el Océano Atlántico.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el proyecto CAPOTE (CGL2017-86050-R).

REFERENCIAS

Carrero, S., Pérez-López, R., Fernandez-Martinez, A., Cruz-Hernández, P., Ayora, C., & Poulain, A. (2015). The potential role of aluminium hydroxysulphates in the removal of contaminants in acid mine drainage. Chem. Geol, **417**, 414-423.

Borrego-Rodríguez, P.; Romero, V.; Pérez-López, R.; Basallote, M.D. (2018): Comportamiento de elementos traza en estuarios afectados por Drenaje Ácido de Mina. Macla **23**, en prensa.

Elbaz-Poulichet, F., Morley, N. H., Beckers, J. M., & Nomerange, P. (2001). Metal fluxes through the Strait of Gibraltar: the influence of the Tinto and Odiel rivers (SW Spain). Mar. Chem., **73**, 193-213.

Composición y geotermometría de cloritas del Domo de Bossòst (Zona Axial Pirenaica)

Gerad Casado (1*), Mercè Corbella (1), Esteve Cardellach (1)

(1) Departament de Geologia, Unitat de Cristal·lografia i Mineralogia, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra (España) Departamento de Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)
* Corresponding author: gerard.casado@uab.cat

Palabras Clave: Clorita, Geotermómetros, SEDEX | **Key Words:** Chlorite, Geothermometers, SEDEX

INTRODUCCIÓN

El domo metamórfico de Bossòst, en la Val d'Aran, (Zona Axial Pirenaica), está constituido por materiales de edades comprendidas entre el Cámbrico y el Devónico. Un nivel de desenganche bajo ampelitas Silúricas separa dos ambientes estructurales diferentes (Matte, 1969), ambos afectados por las orogenias Varisca y Alpina. Esta parte de los Pirineos contiene mineralizaciones de sulfuros de Zn-Pb tipo SEDEX estratiformes encajadas en metapelitas y carbonatos Cambro-ordovícicos (Cardellach, 1977). Por ello, la zona del domo de Bossòst puede ofrecer información de distintos fluidos que han circulado por las rocas a lo largo de los diversos períodos geológicos y relacionados con diferentes eventos geológicos. Este trabajo se centra en el estudio geoquímico de cloritas muestreadas en diferentes localidades de la zona y en su uso como geotermómetro con el objetivo de caracterizar la temperatura de los fluidos/eventos formadores de dichas cloritas mediante su caracterización química.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha realizado el estudio petrográfico y la clasificación textural de las cloritas de 21 láminas delgadas de los materiales encajantes de las mineralizaciones, en venas junto a cuarzo y en materiales ajenos a las mineralizaciones en las unidades Cambro-ordovícicas y Devónicas, que en esta zona presentan un metamorfismo de facies esquistos verdes.

Además, la composición química de las cloritas ha sido analizada mediante microsonda electrónica en Centres Científics i Tecnològics de la UB. Las fórmulas estequiométricas han sido calculadas en base a 28 oxígenos, con la relación Fe^{2+}/Fe^{3+} y OH^- asumiendo máxima ocupación. Se han caracterizado las especies de cloritas en base a la fracción $Fe_{tot}/(Fe+Mg)$ y Si mediante el gráfico de clasificación de cloritas de Hey (1954).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han distinguido 4 tipos de clorita según su forma y textura: 1) Monocristales subidiomorfos, con tamaños de grano de 100 a 200 μm, de color amarillento, que aparecen solos o agrupados, orientados según la foliación de la roca; 2) cristales subidiomorfos elongados, parcialmente reemplazados, asociados a las mineralizaciones de sulfuros, con tamaños de 100 a 320 m y ligeramente verdosos; 3) agregados en abanico en venas de mineralogía diversa, con tamaños de 90 a 270 m, que son de un intenso color verde; 4) cristales alotriomorfos productos de pseudomorfismo, reemplazando aluminosilicatos, con tamaños de hasta 200 m, tensionados y con presencia de subgranos. Las cloritas monocristalinas presentan un rango de composición muy amplio, aunque con una clara predominancia de ripidolitas (Fig. 1). En cambio, las cloritas elongadas parcialmente reemplazadas son más homogéneas y tienen una menor concentración de Mg (Fig. 1, 2). Los agregados en abanico están constituidos por cloritas ricas en Fe^{2+}, principalmente ripidolitas al igual que las cloritas pseudomorfas (Fig. 1, 2).

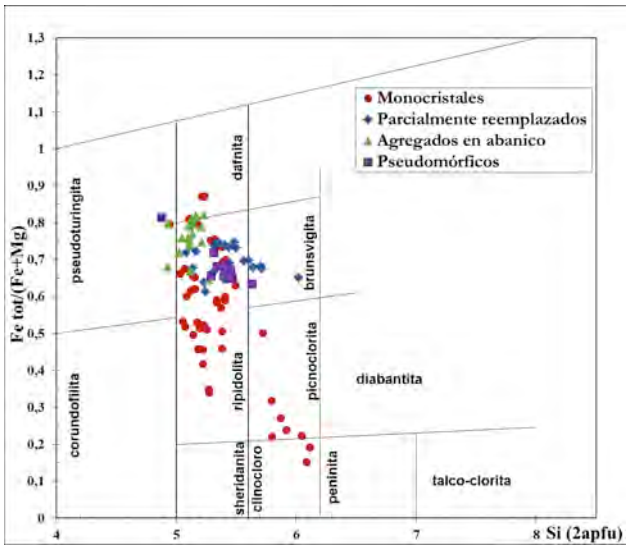


Fig 1. *Clasificación de las cloritas según la fracción Fe tot/(Fe+Mg) y átomos de Si por unidad de fórmula.*

Las composiciones de las cloritas alejadas de las mineralizaciones se concentran en dos grupos de acuerdo con las relaciones de Fe/Mg y Si/Al, lo que puede estar relacionado con la composición original de las rocas. Asimismo, en general, se observa una mayor concentración de Fe^{2+} en estas cloritas, mientras que las asociadas a mineralizaciones de sulfuros tienden a un mayor rango composicional y mayor concentración en Mg^{2+} en detrimento del Fe^{2+}. Esta variación composicional queda también reflejada con la relación textural de las cloritas (Fig. 2).

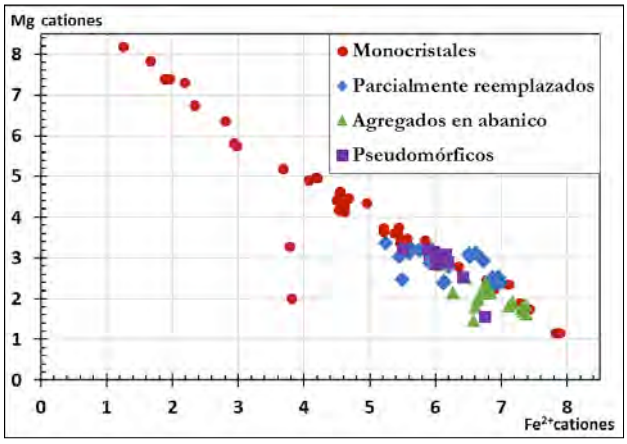


Fig 2. *Diferenciación textural de cloritas según la relación de Mg^{2+} y Fe^{2+} en la fórmula estructural.*

Finalmente, mediante los análisis cuantitativos se han utilizado los geotermómetros de Kranidiotis & MacLean (1987) y Cathelineau, (1988) según las proporciones de $Fe_{tot}/Fe+Mg$ y Al^{IV}, y Al^{IV} respectivamente para obtener las temperaturas de formación. Se ha optado por el uso de estos geotermómetros debido a su fácil aplicación y relativa fiabilidad según los datos de los que se dispone, a pesar de que hay modelos más fiables basados en datos termodinámicos pero que no son adecuados para ambientes diagenéticos (Bourdelle & Cathelineau, 2015). Las temperaturas obtenidas se concentran alrededor de cuatro valores aproximados (Fig. 3), a 250, 310, 375 y 400ºC y alrededor de 260, 350, 380 y 410ºC con cada geotermómetro respectivamente. Los geotermómetros también muestran cierta relación entre las temperaturas de formación y las características texturales, sobre todo en los agregados en abanico y las cloritas pseudomórficas concentrándose alrededor de los 400 y los 360ºC respectivamente (Fig. 3).

Mediante la caracterización tanto composicional como textural, las cloritas del Domo de Bossòst aparecen agrupadas en familias. En general, las cloritas asociadas a mineralizaciones en rocas metapelíticas, y las que no tienen relación con las mineralizaciones, presentan un mayor contenido en Fe. En cambio, las que se encuentran en mineralizaciones emplazadas en carbonatos llegan a tener un contenido mucho mayor en Mg en detrimento del Fe octaédrico.

Según las paleotemperaturas obtenidas mediante los geotermómetros en cloritas, los fluidos generadores podrían ser de origen hidrotermal o metamórfico. La microtermometría de inclusiones fluidas en cuarzos permitirá discernir los diferentes fluidos involucrados.

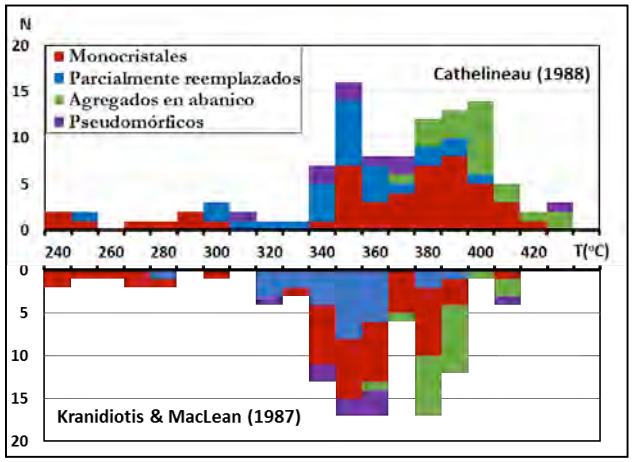


Fig 3. *Resultado de la aplicación de los geotermómetros (Kranidiotis & MacLean, 1987; Cathelineau, 1988) considerando las diferencias texturales de los cristales.*

REFERENCIAS

Bourdelle, F. & Cathelineau, M. (2015): Low temperatura chlorite geothermometry: a graphical representation based on a T–R^{2+}–Si diagram. European J Mineral., **27**, 617-626.

Cardellach, E. (1977): Estudio microscópico de las mineralizaciones de Pb-Zn de Liat, Bagergue y Montoliu (Vall d'Aran, Lérida) Acta Geol. Hispánica **12**, 120-122.

Cathelineau, M. (1988): Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. Clay Minerals **23**, 471-485.

Hey, M.H. (1954): A new review of the chlorites. Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society **30**, 277-292.

Kranidiotis, P. & MacLean, W.H. (1987): Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge sulfide deposit, Matagami, Quebec. Economic Geology 82, 1898-1911.

Matte, Ph. (1969): Le problème du passage de la schistosité horizontale à la schistosité vertical dans le dome de Garonne (Paléozoique des Pyrénées Centrales) C.R.Acad.Sc. Paris **268**, 1841-1844.

Mineralogía Automatizada de Menas por Microscopía Óptica: el Sistema AMCO

Juan-Carlos Catalina (*), David Alarcón, Úrsula Grunwald-Romera, Paulo Romero, Alfredo López-Benito, Ricardo Castroviejo

Laboratorio de Microscopía Aplicada y Análisis de Imagen. Universidad Politécnica de Madrid, 28003, Madrid (España)
* corresponding author: catalina@iies.es

Palabras Clave: Microscopía de menas, Mineralogía automatizada, Geometalurgia, Reflectancia multiespectral | **Key Words:** Ore microscopy, Automated mineralogy, Geometallurgy, Multispectral reflectance

INTRODUCCIÓN

La optimización de procesos para el aprovechamiento industrial de recursos minerales exige hoy una caracterización mineralógica de éstos cuantificada, precisa y rápida, apoyo básico para la Geometalurgia. La herramienta tradicional para el estudio de menas metálicas, el microscopio de luz reflejada, ha sido parcialmente relegada en los últimos años por los sistemas automatizados de microscopía electrónica (**MEB**). Éstos son más caros y no siempre fiables, pero ofrecen un alto rendimiento. No obstante, la microscopía óptica automatizada permite un rendimiento comparable (y más fiable en algunos casos) con un coste sensiblemente inferior. Lo prueba el Sistema que ahora se presenta, **AMCO** (*Automated Microscopic Characterization of Ores*), fruto del reciente proyecto I+D+i financiado por EIT RawMaterials (Proyecto EIT no. 15039 / H2020).

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

El diseño de aplicaciones industriales automatizadas para la microscopía de menas ha sido un empeño constante del Labº de Microscopía Aplicada y Análisis de Imagen (**LMA**, ETSI Minas y Energía, UPM), que en colaboración con AITEMÍN (2007-2009) puso a punto el Sistema CAMEVA (Castroviejo et al. (2009), Catalina y Castroviejo (2017)). Éste fue precursor del actual Sistema AMCO (2016-2018), desarrollado por un consorcio europeo coordinado por UPM y con participación de: Université de Liège (Bélgica), Mina Cobre Las Cruces (España), KGHM Polska Miedz (Polonia) y ThinSectionLab (Francia).

El desarrollo de AMCO se ha planteado con los siguientes objetivos: (i) lograr la identificación automatizada (**IA**) de las menas más comunes o de mayor interés industrial por medio de la microscopía óptica (de reflexión, sobre secciones pulidas); (ii) hacer compatible este proceso con la cuantificación automatizada (**CA**), que implica el barrido de la muestra mediante una platina XY motorizada y, en consecuencia, la renuncia a la habitual platina rotatoria; (iii) construir, como instrumento esencial para la identificación, una base de datos multiespectral (**BDM)** que cubra al menos el rango VNIR (visible e infrarrojo cercano, entre 400 y 1000 nm) -con posibilidad de ampliarla al rango SWIR (infrarrojo de onda corta, entre 1000 y 1700 nm)- y que recoja medidas fiables de reflectancia especular para cada una de las menas sobre granos de orientación aleatoria, renunciando por tanto a la polarización; (iv) cuantificar píxel a píxel la información de cada imagen, para desarrollar las aplicaciones industriales (reconocimiento de especies minerales, análisis modal, granulométrico y del grado de liberación, caracterización textural, etc.); (v) ofrecer una interfaz de usuario de fácil manejo (*user-friendly*), útil también para docencia universitaria y para LLE (*life-long education*) industrial, que facilite el aprendizaje de la microscopía de menas; (vi) validación del sistema con datos externos, análisis estadísticos y ensayos de problemas reales; (vi) producción de un prototipo apto para comercialización con TRL (*Technology Readiness Level)* 7-8.

MATERIALES Y MÉTODOS

La selección de las menas más adecuadas para la BDM se ha hecho teniendo en cuenta su abundancia (p. ej. pirita) y su interés industrial (por ejemplo, Au y EGP), resultando prioritarias unas 40 especies, que coinciden en gran parte con las descritas en los manuales de microscopía. No obstante, la BDM está abierta a la incorporación de nuevas especies –actualmente son 74-, como la monacita (no incluida habitualmente en manuales) o las variantes que puedan encontrarse en ciertos yacimientos. Esto es importante, porque la respuesta espectral puede variar con la composición, la cristalinidad, la alteración superficial o pátina, etc., así como con la calidad del pulido, que ha de ser asegurada.

El Sistema AMCO consiste en un **equipo** especialmente diseñado para la adquisición automatizada de imágenes

microscópicas multiespectrales de reflectancia especular sobre secciones pulidas, y un **software** específico.
A su vez, el equipo está integrado por un microscopio de luz incidente totalmente motorizado, adaptado para permitir su utilización fuera de la banda visible y dotado de diversos elementos auxiliares (ruedas de filtros con numerosos filtros de paso de banda en los rangos VNIR y SWIR, cámaras B&N para dichos rangos, platina XY motorizada de precisión), todos ellos controlados desde un ordenador.

El software del sistema AMCO ha sido estructurado como dos aplicaciones independientes:

- *amcoCapture*, que controla los elementos del equipo y permite adquirir series de imágenes multiespectrales de reflectancia especular de campos de una sección pulida, garantizando la exactitud y reproducibilidad de los resultados. Las imágenes pueden ser capturadas de una en una por el operador del sistema en modo manual, o mediante el barrido automático de la preparación.
- *amcoAnalysis*, que permite analizar de forma manual o automática las imágenes de una serie, reconociendo los distintos minerales a partir de sus valores de reflectancia especular en las distintas bandas de la imagen multiespectral. Realiza una caracterización microscópica completa de la muestra, incluyendo análisis modal, granulométrico, de grado liberación y textural.

El actual prototipo del sistema AMCO está basado en un microscopio óptico Leica DM6000 M, y permite adquirir imágenes multiespectrales compuestas por 20 bandas de reflectancia en el rango VNIR (de 370 a 1000 nm) y una banda de fluorescencia opcional. Adicionalmente, se pueden adquirir 12 bandas en el rango SWIR, entre 1050 y 1600 nm, aunque con una resolución mucho menor.

PROCESO EXPERIMENTAL

La IA se logra mediante la aplicación de técnicas de clasificación basadas en los valores de reflectancia especular en cada una de las bandas de la imagen multiespectral, que son comparados con los valores recogidos en la BDM. El proceso de identificación se realiza píxel a píxel, obteniéndose altas tasas de acierto en la clasificación de zonas uniformes y bien pulidas como las escogidas para la elaboración de la BDM, aunque los resultados empeoran cerca de los bordes de grano o en zonas con pulido defectuoso.

Para la CA de una muestra es necesario partir de una serie de imágenes representativa, que resulta fácil de obtener mediante el barrido automático del programa *amcoCapture*. Para ello, el operador marca dos puntos de la preparación que delimitan una zona rectangular, que a continuación es barrida de forma automática por el programa con un paso en X e Y que permita capturar imágenes con un % de cobertura dado de la superficie. Los análisis realizados han confirmado que una sección pulida típica puede ser caracterizada procesando del orden de 100 campos adquiridos con un objetivo 20x.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos muestran que el Sistema AMCO logra una IA fiable y una CA con un rendimiento comparable al de los sistemas basados en MEB, superando a éstos en algunos casos como el de la distinción de menas de Fe o la identificación de grafito.
La validación se ha hecho, en primer lugar, comparando los espectros BDM con las bases de datos existentes (Criddle and Stanley, 1993) o medidas en sistemas externos. Luego, mediante análisis estadístico, aplicando diversos métodos de clasificación automatizada de las medidas BDM y comparando los resultados, siendo los más fiables la Distancia de Mahalanobis y el Análisis Discriminante Lineal, con tasas de acierto normalmente superiores al 99 %. Las excepciones tienen una explicación mineralógica, como la proximidad de los espectros de casiterita y cromita o los de esfalerita, manganita y wolframita. No obstante, estos casos pueden resolverse por criterios adicionales de discriminación. Entre éstos están los criterios paragenéticos y el recurso a rangos espectrales específicos (SWIR).

CONCLUSIONES

La microscopía de menas automatizada es una herramienta útil y de alto rendimiento, tanto para el aprendizaje como para sus aplicaciones mineralúrgicas. El Sistema AMCO representa una alternativa real (competitiva o complementaria) a los sistemas MEB recientemente desarrollados. En ambos casos, el experto mineralogista, lejos de sentirse amenazado por un planteamiento de *black-box* ilusorio, puede ver su rendimiento enormemente potenciado. Las aplicaciones de sistemas como AMCO podrán, previsiblemente, multiplicarse en el futuro, toda vez que el prototipo es susceptible de diversos desarrollos.

REFERENCIAS

Castroviejo, R., Brea, C., Pérez-Barnuevo, L., Catalina, J.C., Segundo, F., Bernhardt, H.J., Pirard, E. (2009): Using computer vision for microscopic identification of ores with reflected light: preliminary results. Proc. 10th biennial SGA Meet. Vol. 2. Townsville, Australia, Williams et al., eds. 682-684. ISSN: 9780980558685.

Catalina, J.C. y Castroviejo, R. (2017): Microscopía de Reflectancia Multiespectral: Aplicación al Reconocimiento Automatizado de Menas Metálicas. Revista de Metalurgia. **53-4**, 1-20. DOI: 10.3989/revmetalm.107.

Criddle, A.J. and Stanley, C.J., eds. (1993): Quantitative Data File for Ore Minerals, 3rd edition. Chapman & Hall, London, 635 p.

EIT RawMaterials is supported by the EIT, a body of the European Union

Mackinawita, pirita y S en sedimentos lacustres ricos en materia orgánica (Lago Sochagota, Paipa, Colombia)

Gabriel Ricardo Cifuentes (1*), Juan Jiménez-Millán (2), Rosario Jiménez-Espinosa (2), Claudia Patricia Quevedo (1)

(1) Facultad de Ciencias e Ingeniería, Grupo de Investigación Gestión de Recursos Hídricos, Universidad de Boyacá, Campus Tunja (Colombia)
(2) Departamento de Geología y CEACTierra, Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas, 23071, Jaén (España)
* corresponding author: grcifuentes@uniboyaca.edu.co

Palabras Clave: Mackinawita, Pirita, Lago Sochagota, Colombia | **Key Words:** Mackinawite, Pyrite, Sochagota Lake, Colombia

INTRODUCCIÓN

La evolución de las condiciones redox de las aguas intersticiales de los sedimentos es uno de los factores que controlan la formación y transformación de los minerales autigénicos. En estos procesos participan fases amorfas y minerales metaestables, precursores de los que finalmente se observan. Los elementos con capacidad de actuar como donantes o receptores de electrones, tales como el S y el Fe, juegan un papel esencial en el desarrollo de la asociación mineral en equilibrio. La presente comunicación analiza el papel de las fases intermedias metaestables y la influencia del soporte orgánico en la formación y reactividad de fases de S y Fe (mackinawita, pirita, S nativo) en ambientes lacustres salinos ricos en materia orgánica mediante el estudio de los sedimentos del Lago Sochagota (Paipa, Colombia).

CONTEXTO REGIONAL Y MATERIALES

El Lago Sochagota está formado por aguas hidrotermales de facies sulfatadas-cloruradas sódico potásicas relacionadas con el sistema geotérmico asociado al volcán existente en el municipio de Paipa (Colombia) (Cifuentes et al., 2018). Los relieves del entorno están constituidos por rocas sedimentarias de composición silícea cretácicas y cuaternarias. Al sur del lago aparecen los materiales del volcán de Paipa, un edificio piroclástico ácido erosionado de edad Plioceno-Pleistoceno. Los materiales depositados en el lago son sedimentos microlaminados. Las láminas de color oscuro se caracterizan por la presencia de abundantes restos de plantas. Los sedimentos están constituidos mayoritariamente por cuarzo y una asociación compleja de minerales de la arcilla formada por distintos tipos de interestratificados y términos finales: caolinita, interestratificado caolinita-esmectita, interestratificado mica-vermiculita dioctaédrica, interestratificado illita-esmectita e illita (Cifuentes et al., 2018).

FASES DE S Y Fe

Las imágenes de microscopía electrónica revelan que las fases con S y Fe se concentran especialmente en el interior de restos vegetales. En esta posición pueden aparecer pequeños cristales idiomorfos de pirita, framboides y agrupaciones de framboides de pirita (Fig. 1A). En la parte central de algunos testigos de sedimento especialmente ricos en materia orgánica, aparecen restos vegetales completamente rellenos y reemplazados por sulfuro de hierro (Figs. 1B y 1C). Los microanálisis EDS revelan la presencia de concreciones sin oxígeno y con razones S:Fe 1:1 (similares a las de mackinawita) y 2:1 (propias de pirita). Junto a las zonas ricas en pirita aparecen agregados de S(0) formados por microfilamentos y microesférulas que generan una textura vesicular (Fig. 1D). También pueden aparecer pequeños cristales de sulfuros dispersos en la matriz arcillosa del sedimento (Fig. 1E).

Los microanálisis Raman pusieron de manifiesto la presencia de mackinawita bien cristalizada, pirita y S nativo. Las concreciones con razón S:Fe próximas a 1 presentan espectros con un pico principal a 298 cm^{-1}, uno pequeño a 208 cm^{-1} y otro débil a 260 cm^{-1}, corroborando la presencia de mackinawita (Fig. 2A). Los espectros de las regiones con razones S:Fe mayores muestran espectros más complejos, en los que, además de unos picos débiles de mackinawita, también pueden identificarse pirita, con picos a 344 y 379 cm^{-1}, y azufre elemental (α-S8) con picos a 152 y 218 cm^{-1} (Fig. 2B).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En ambientes sedimentarios de baja temperatura, los iones sulfuro son producidos por microorganismos

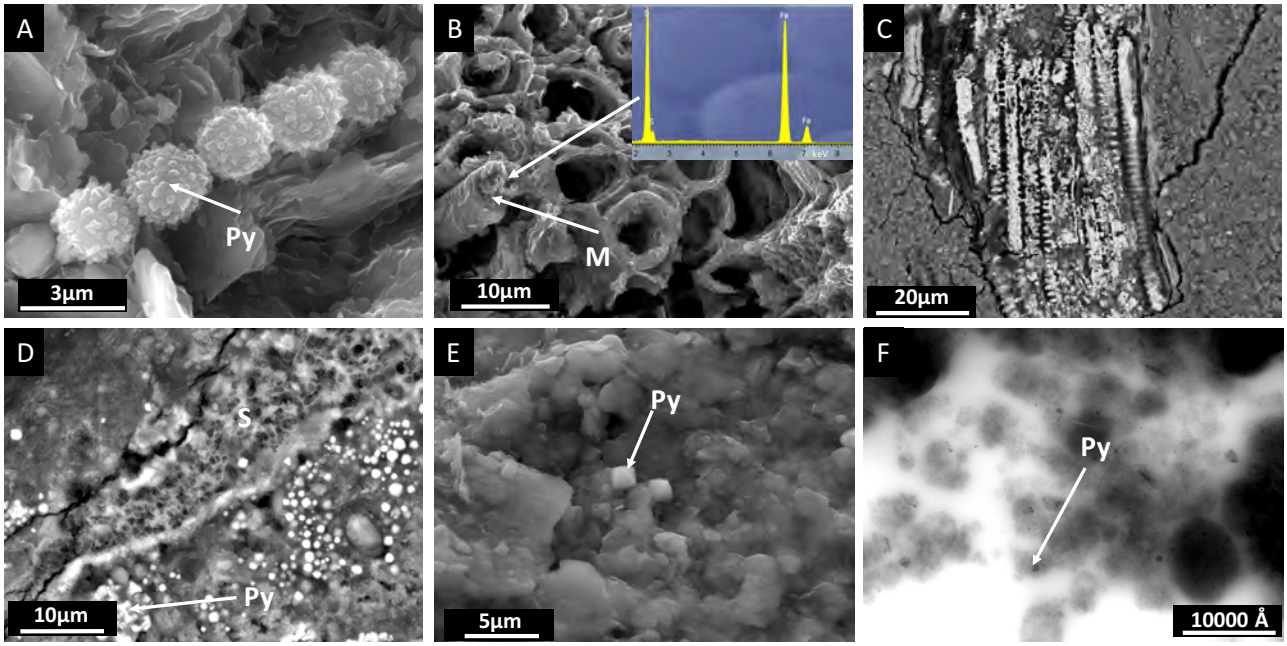


Fig 1. *Imágenes de microscopía electrónica de sedimentos del Lago Sochagota. A, B y E: imágenes de electrones secundarios. C y D: imágenes de electrones retrodispersados. F: imagen de microscopio electrónico de transmisión. Py: pirita; M: mackinawita; S: azufre nativo.*

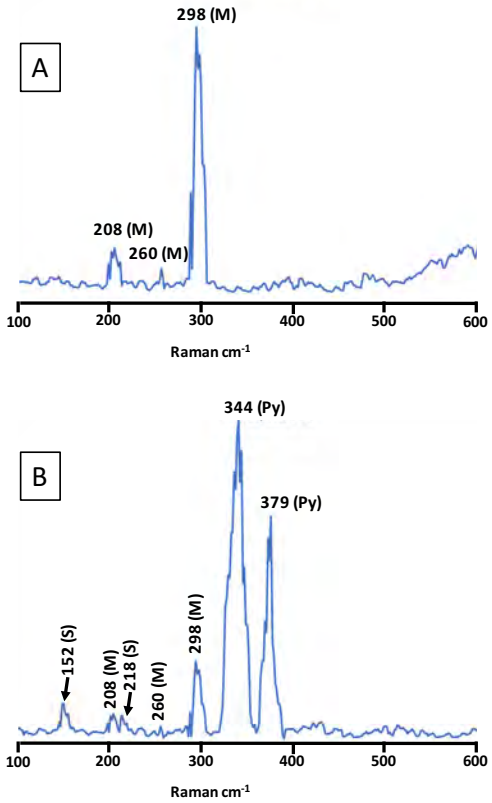


Fig 2. *Espectros microRaman de zonas ricas en sulfuros de sedimentos del Lago Sochagota. Py: pirita; M: mackinawita; S: azufre nativo.*

reductores de sulfatos (MRS) (Cosmidis et al. 2019). En los experimentos realizados con MRS, las fases predominantes son mackinawita y greigita, sugiriendo que la presencia de sustancias orgánicas podría inhibir la formación de pirita. Las fases sólidas metaestables mackinawita (FeS) y greigita (Fe_3S_4) se preservan raramente en el registro de rocas sedimentarias. El uso conjunto de las técnicas de microscopía electrónica y espectroscopía Raman ha permitido la determinación precisa y las relaciones texturales de las fases estables y metaestables de S y Fe presentes en los sedimentos del Lago Sochagota. La presencia mackinawita sugiere que la actividad microbiológica asociada a la descomposición de la materia orgánica propició la precipitación de sulfuros de Fe metaestables, los cuales se transformaron, posteriormente, en pirita y S nativo por un proceso de oxigenación del sedimento. El hecho de que los sedimentos del Lago Sochagota sean ricos en caolinita y cuarzo propicia la existencia de microambientes pobres en Fe que podrían favorecer la precipitación de fases organosulfuradas con microestructuras encapsuladas en soporte orgánico de formas esféricas y en filamentos (Fig. 1D) (Cosmidis et al., 2019).

AGRADECIMIENTOS

"Programa de Becas para la Formación de Doctores en Ciencias Básicas - AUIP - UJA – 2015"; Grupo Gestión del Recurso Hídrico (Universidad de Boyacá – COL0005477); Grupo de investigación RNM-325.

REFERENCIAS

Cifuentes, G.R., Jiménez-Millán, J., Quevedo, C.P., Jiménez-Espinosa, R., Nieto, F. (2018): Fijación de K hidrotermal a través de transformaciones secuenciales de formación de illita en ambiente lacustre hipersalino reductor (Lago Sochagota, Colombia). SEA 2018.

Cosmidis, J., Nims, C.W., Diercks, D., Templeton A. S. (2019): Formation and stabilization of elemental sulfur through organomineralization. Geochim. Cosmochim. Acta, **247**, 59-82.

Geology and metallogeny of the Mt. Carlton district, Bowen Basin (NE Australia)

Isaac Corral (1*), Fredrik Sahlström (1), Zhaoshan Chang (1)

(1) Economic Geology Research Centre (EGRU). College of Science and Engineering. James Cook University, 4811, Townsville (Australia)
* corresponding author: I.Corral.Geo@gmail.es

Palabras Clave: Palabra 1, Palabra 2, etc. | **Key Words:** Keyword 1, Keyword 2, etc.

INTRODUCTION

NE Queensland, Australia is characterized for hosting abundant magmatic-hydrothermal mineral deposits related to Carboniferous and Permian magmatism (Henderson, 1980; Champion and Bultitude, 2013). Some of these deposits are located in the northern tip of the Bowen Basin, 150 km south of Townsville. Evolution Mining holds the ground of the Mt. Carlton district that includes the only deposit currently in production, the Mt. Carlton Au-Cu-Ag deposit (Sahlstrom et al., 2018), and several other prospects of porphyry copper, high-sulfidation and low-sulfidation epithermal type mineralization.

In this study, we present a detailed chronostratigrapy based on newly obtained LA-ICP-MS U-Pb zircon dating in order to distinguish the different volcano-plutonic events through time. Additionally, we also provide a new and complete geochronological work on the different mineral prospects based on step-heating Ar-Ar (alunite, illite and adularia), to correlate volcano-plutonic stages with mineralization events.

GEOLOGY

The Bowen Basin is an elongate, north-trending, asymmetrical coal-bearing basin extending from northern New South Wales through central Queensland covering an area of ~200,000 km². It was formed during the Early Permian, as a back-arc basin of the Connors arc, filled up with the syn-rift volcanic rocks of the Lizzie Creek Volcanic Group (Korsch et al., 2009). The late Permian-Triasic Hunter-Bowen Orogeny (~265-235 Ma) led to foreland loading, tectonic inversion, and development of a foreland basin. Terrestial sediments deposited in the foreland basin make up the bulk of the Bowen Basin infill, including the economically important coal deposits.

The basal unit of the Bowen Basin sequence, which locally overlies the Urannah batholith (341-279 Ma), comprises the Lizzie Creek Volcanic Group (Malone et al., 1964). This unit is the main host for all the known deposits and prospects of the Mt. Carlton district. It consists of early Permian (297-283 Ma) basaltic to rhyolitic volcanic rocks deposited subaerially locally interbedded with sandstones and siltstones and minor coal seams deposited in fluvial and lacustrine environments (Cross et al., 2012; Donchack et al., 2013).

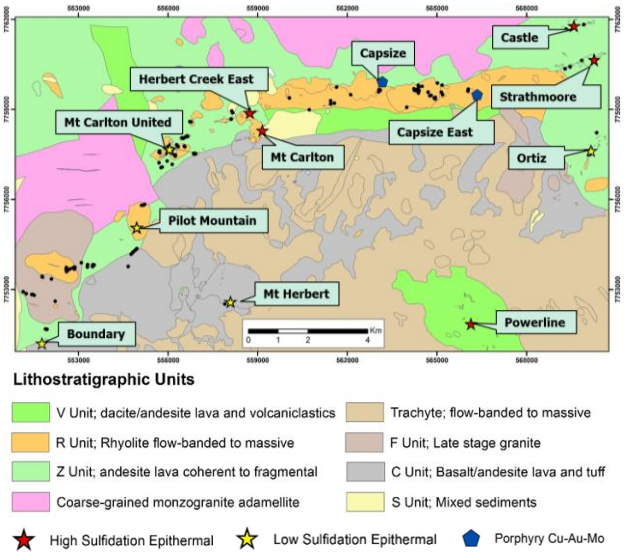


Fig 1. *Geologic map of the Mt. Carlton district.*

CHRONOSTRATIGRAPHY

The different plutonic, volcanic and volcanosedimentary units cropping out in the Mt. Carlton district (Fig. 1), are described below from the oldest to the youngest.

The Urannah batholith is a monzogranite. This unit crops out mostly to the north and west of the district. Three samples have been dated, providing an age range from ~296 to 307 Ma.

The Lower basalt/andesite unit discordantly overlies the Urannah batholith, however the contact has always been observed tectonized. This unit is composed of andesites and basalts. Three samples provided an age range of 287-288 Ma.

The Rhyolite unit is the main deposit host rock. It is deposited on top of the Lower basalt/andesite unit. It is composed of flow banded to coherent rhyolites, rhyolite breccias, rhyolitic tuffs and is locally interbedded with

volcaniclastic and lacustrine sediments. Five samples provided an age range of 277-281 Ma.
The Volcanic/volcaniclastic unit is composed of dacites, ignimbrites, andesites, and volcaniclastic rocks. These rocks overly the rhyolite unit, although locally they are interbedded. Six samples provided an age range of 270-280 Ma.
The Trachyte unit that overlies all previous units, is a rhyolite with well-developed trachytic texture. Two samples have been dated providing an age of 275-276 Ma.
Subvolcanic intrusions of granitic, rhyolitic and andesitic composition with porphyritic texture intrude the entire volcanic sequence. They locally develop porphyry copper-type alteration mineralization. Ten samples have been dated providing an age range of 285-118 Ma.

GEOCHRONOLOGY OF MINERAL DEPOSITS AND PROSPECTS

Re-Os of molybdenite from a quartz-molybdenite vein yielded an age of 285 Ma, records the oldest porphyry-type mineralization in the Capsize prospect.
Porphyry-related lithocap alteration (advanced argillic) characterized by quartz-alunite-dickite/kaolinite-diaspore-pyrophyllite occur in the Mt. Carlton district in an area of >16 x 5 km. This alteration is locally associated with high sulfidation epithermal mineralization (enargite-pyrite-chalcopyrite). This alteration/mineralization encompasses several prospects in the district, such as Capsize, Castle, Strathmoore, Herbert Creek East and Mt. Carlton United, and the Mt. Carlton Au-Cu-Ag deposit. They have a wide range of age, from 285 to 260 Ma (Ar-Ar alunite).
Low sulfidation quartz and quartz-adularia epithermal vein prospects are characterized by a well-developed illite alteration halo. These prospects are peripherally located with respect to the porphyry and high sulfidation epithermal prospects. The Powerline, Boundary, Mt. Herbert, Pilot Mountain and Ortiz prospects range in age from 277 to 254 Ma (Ar-Ar illite and adularia).

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

According to the geochronological data presented here, different magmatic-hydrothermal events linking volcanism/magmatism with mineralization events can be envisaged (Fig. 2).
The first event occurred at ~285 Ma. The Lower basaltic/andesite unit was emplaced, with coeval subvolcanic intrusions that produced porphyry-type and lithocap-type alteration/mineralization (Capsize porphyry and Mt. Carlton United).
The second event occurred at ~277 Ma. The Rhyolite unit together with the Volcanic/Volcaniclastic unit and the Trachyte unit were emplaced, with coeval subvolcanic intrusions that produced lithocap-type alteration/mineralization. The Mt. Carlton deposit was formed here, contemporary with the Capsize lithocap prospect and the Ortiz low sulfidation epithermal prospect.
The third and last recorded magmatic-hydrothermal event occurred at ~ 265 Ma. Only subvolcanic intrusions record this volcanic event, which produced lithocap alteration and low sulfidation epithermal mineralization (Herbert Creek East, Castle, Strathmoore, Boundary and Mt. Herbert).

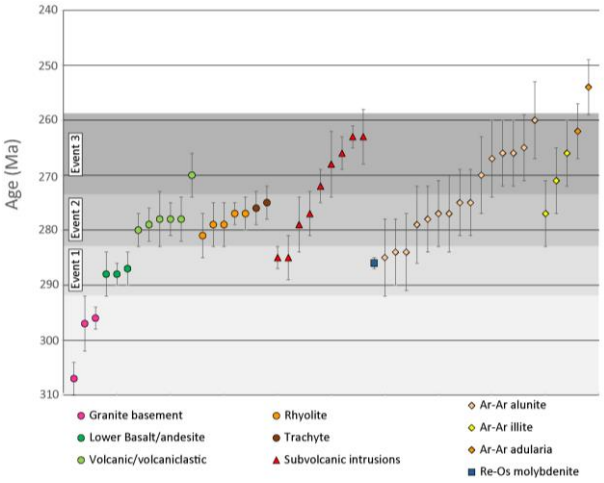


***Fig 2**. Geochronological chart of the Mt. Carlton district.*

REFERENCES

Champion, D.C., & Bultitude, R.J., (2013): Kennedy Igneous Association, in "Geology of Queensland", P.A. Jell, ed. Geological Survey of Queensland, p. 473–514.

Cross, A.J., Bultitude, R.J., and Purdy, D.J., (2012): Summary of results for the joint GSQ-GA geochronology project: Ayr, Bowen, Eulo, Mount Coolon, Proserpine and Warwick 1:250000. **2012/19**, Geological Survey of Queensland, Brisbane.

Donchak, P.J.T., Purdy, D.J., Withnall, I.W., Blake, P.R., and Jell, P.A., (2013): New England orogen, in "Geology of Queensland", P.A. Jell, ed. p. 305-427.

Henderson, R., (1980): Structural outline and summary of geological history for northeastern Australia, in "The geology and geophysics of northeastern Australia", R.A. Henderson and P.J. Stephenson, eds. Geological Society of Australia-Queensland Division, p. 1–26.

Korsch, R., Totterdell, J., Cathro, D., and Nicoll, M., (2009): Early Permian east Australian rift system. Aust. J. Earth Sci. **56**, 381–400. DOI: 10.1080/08120090802698703.

Malone, E.J., Corbett, D.W.P., and Jensen, A.R., (1964): Geology of the Mount Coolon 1:250000. **64**, Bureau of Mineral Resources, Australia, Canberra.

Sahlström, F., Dirks, P., Chang, Z., Arribas, A., Corral, I., Obiri-Yeboah, M., and Hall, C., (2018): The Mt. Carlton Deposit, Bowen Basin, NE Australia: Shallow High-Sulfidation Epithermal Au-Ag-Cu Mineralization Formed during Rifting. Econ. Geol. **113**, 1733-1767. DOI: 10.5382/econgeo.2018.4611.

F-bearing sediments and rocks in the East African Rift: characterization and evaluation of F release capacity

Olaya Cossío (1*), Dídac Navarro-Ciurana (1), Cristina Domènech (1), Àngels Canals (1), Manuela Barbieri (1), Daniele Pittalis (1), Albert Soler (1), Giorgio Ghiglieri (2)

(1) Grup MAiMA, SGR Mineralogia Aplicada, Geoquímica i Geomicrobiologia, Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, SIMGEO UB-CSIC, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona (UB), 08028, Barcelona (Spain)
(2) Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari, 09127, Cagliari (Italy).
* corresponding author: olayacossio@gmail.com

Palabras Clave: Flúor, EARS, rocas volcánicas, lixiviación. | **Key Words:** Fluoride, EARS, volcanic rocks, leaching

INTRODUCTION

Fluoride represents one of the most severe natural contaminant that affects groundwater as well as rivers and soils. More than 200 million people worldwide consume water with fluoride concentration exceeding the WHO guideline of 1.5 mg L^{-1} (WHO, 2008). Besides dental fluorosis, an excess of fluoride may cause skeletal fluorosis, a bone disease of severe pain. In the East African Rift Valley System (EARS) about 90% of the population exhibit varying degrees of fluorosis symptoms (Yoder et al. 1998) corresponding to over 80 million people (Smedley et al. 2002). FLOWERED (de-**FL**uoridation technologies for impr**O**ving quality of **W**at**E**r and ag**R**o-animal products along the **E**ast African Rift Valley in the context of a**D**aptation to climate change, http://www.floweredproject.org) is an H2020 European project whose overall objective is to contribute to the development of a sustainable water management system. The study focus on areas affected by fluoride contamination in water, soils and food in Ethiopia, Kenya and Tanzania, with the aim of improving the living standards for local population. Here we present the study of representative rocks and soils samples with the aim to identify what minerals bear F and what is their alterability and capacity in releasing it to the water.

GEOLOGICAL SETTING

The East branch of the EARS extents from northern Ethiopia to northern Tanzania and corresponds to an active continental rift developed above a mantle plume. The northward drift of Africa explains the existence of flood basalt volcanism in Ethiopia due to the incipient continental break-up, the mature rifting stage results in the magmatism of the Kenya Rift section, and the initial stage of the Rift in the Tanzanian section (Ring, 2014). The intra-continental magmatism of the EARS results in alkaline igneous rocks that vary slightly according to whether the area is on a continent or not and may present F contents up to 1.2 wt.% (Wang, 2014).

SAMPLING AND METHODOLOGY

Major, minor and trace element (including F) concentrations of 27 fresh rock and weathered samples (12 from Ethiopia, 10 from Kenya, 5 from Tanzania) were determined by XRF and ICP-MS at the Actlabs Laboratories (Canada). Polished thin sections were studied by optical microscopy. XRD measurements were performed at the Centres Científics i Tecnològics of the UB. For leaching experiments, a <2 mm mass of each sample was left in contact with a volume of distilled water for a given time, at 25 ºC. pH, conductivity and F aqueous concentration were periodically measured with selective electrodes. Two sets of experiments were done: a) Short experiment with mass: water volume: time: 5g: 50ml: 24 hours; and b) Long experiment: 100g: 400ml: 15 days.

SAMPLES CHARACTERIZATION

Whole rock chemistry

Most samples are volcanic rocks or are derived from them. Ethiopian samples show heterogeneous chemical composition, from basaltic to rhyolitic, while Kenyan samples are mostly rhyolitic to trachi-dacitic and Tanzanian samples mostly trachi-basaltic (Fig.1A). Fluor content in solid samples ranges from 0.02 to 0.30 wt.%. Richest F-bearing samples are those corresponding to obsidian rich rhyolitic samples in Kenia and Ethiopia.
Samples show differences of one order of magnitude in total REE concentrations and two normalized patterns (Fig. 1B): samples with lower REE concentrations are richer in LREE and do not present an Eu anomaly (no differences within the three countries) while samples

with higher REE concentrations present an Eu negative anomaly (this pattern is not observed in Tanzania samples).

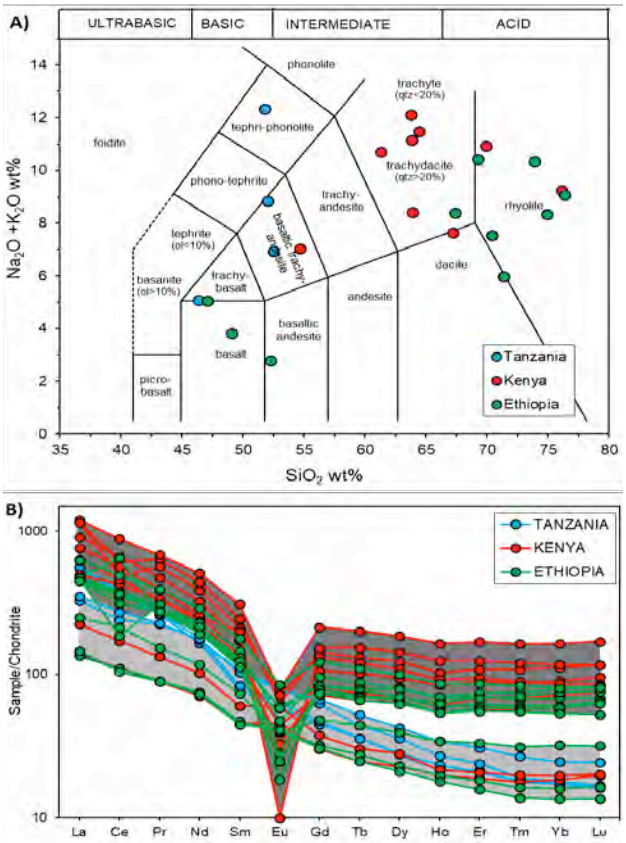


Fig. 1. A) *Total alkalis (Na_2O + K_2O) vs SiO_2 (TAS; LeBas et al., 1986) diagram for studied samples.* ***B)*** *Chondrite-normalized rare earth element (REE) diagram for studied samples. Primitive mantle and chondrite values from Sun and McDonough (1989).*

Mineralogy and petrology

Fresh volcanic rocks show a typical porphyry texture with well-defined phenocrystals of K, Na feldspars (mostly sanidine), pyroxene, quartz and/or forsterite in a cryptocrystalline matrix mainly composed of the same minerals. Sometimes F-bearing amphiboles are identified. In weathered samples, crystals are altered to iron oxihydroxides and/or sericite, and textures are more granular and amorphous, depending on the alteration degree. Zeolites and carbonates appear as secondary minerals in some samples.

FLUORIDE LEACHING EXPERIMENTS

Solution pH after short experiments ranges from 6 to 10 (Fig. 2). F concentration in solution is below 2 mg/L in 90% of samples. The highest F concentrations correspond to leaches of dacitic and rhyolitic samples from Kenya and basalt from Tanzania (Fig. 2). The bulk F content of these three samples does not exceed 0.14 wt.% and a F-bearing amphibole has been identified only in one of them. They show, in addition, a high degree of alteration that might be related to the leaching capacity of the fluoride. Preliminary results of long experiments confirm the range of pH observed in the short experiments.

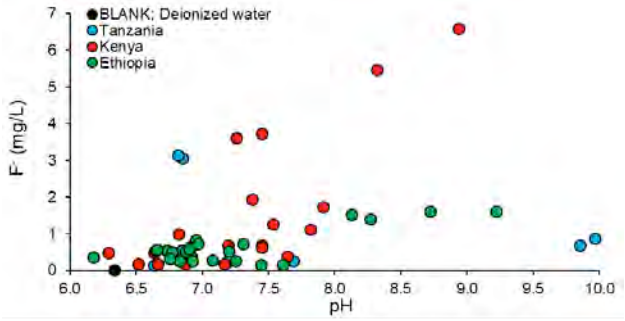


Fig. 2. *pH and F concentration obtained in short experiments.*

In order to ascertain the role of the rock alteration degree in the F leaching capacity of rocks, the amorphous and cryptocrystalline oxyhydroxide phases need to be further studied in detail.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was financially supported by FLOWERED project (Coordinator G. Ghiglieri), a Horizon 2020 European funded project (Grant Agreement - N. 690378) (www.floweredproject.org).

REFERENCES

LeBas, M., LeMaitre, R., Streckeisen, A., Zanettin, B. (1986): A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. J. Petrol. **27**, 745–750.

Ring, U. (2014). The Eat African Rift System. Austrian J. Earth Sci. **107**, 132-145.

Smedley, P.L., Nkotagu, H., Pelig-Ba, K., MacDonald, A.M., Tyler-Whittle, R., Whitehead, E.J., Kinniburgh, D.G. (2002): Fluoride in groundwater from high-fluoride areas of Ghana and Tanzania. British Geological Survey, Nottingham.

Sun, S., McDonough, W. (1989): Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle compositions and processes. Geological Society Special Publications **42**, 313–345.

Wang, L. (2014). Halogen (F, Cl and Br) systematics in alkaline to peralkaline magmatic rocks and their constituting minerals. PhD Tübingen University, 125pp.

WHO (2008) WHO guidelines for drinking-water quality [electronic source]: incorporating 1st and 2nd addenda, 3rd edn. World Health Organization, Geneva.

Yoder, K., Mabelya, L., Robison, V., Stookey, G., Brizendine, E., Dunipace, E. (1998): Severe dental fluorosis in a population consuming water with negligible fluoride concentration. Commun. Dent. Oral. Epidemiol., **26**, 382–393.

Caracterización petrográfica de materiales procedentes del Bañuelo (Granada) para su restauración.

Laura Crespo-López López (1*), Anna Arizzi (1, 2), Eduardo M. Sebastián Pardo (1, 2)

(1) Tesela, Materiales, innovación y patrimonio S.L. Spin-off Universidad de Granada, C/Gran Vía de Colón 48 5º2, 18010, Granada.
(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Fuentenueva s/n Granada, España.
* corresponding author: lcrespo@teselainnova.com, lcrespo.geo@gmail.com

Palabras Clave: Materiales de construcción, Patrimonio, Restauración, Tapial, Morteros, Deterioro, Yeso | **Key Words:** Building Materials, Heritage, Restoration, Earthen materials, Mortars, Deterioration, Gypsum.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se presenta la caracterización de distintos materiales de construcción procedentes del Bañuelo (o *Baño de Palacios*, edificio declarado Bien de Interés Cultural (BIC) situado en la Carretera del Darro nº31, Granada) con el fin de detectar posibles diferencias constructivas y presencia de patologías. Esto permitirá desarrollar unos métodos de consolidación y conservación específicos, que garanticen la adecuada restauración de los materiales y elementos estructurales que conforman el recinto del Bañuelo.

METODOLOGÍA

Se tomaron 13 muestras de tapias, morteros y ladrillos, que se estudiaron mediante:

- Observación directa o visual (Fig. 1A) ya que permite identificar a simple vista pequeñas diferencias macro-texturales.
- Lupa-Videomicroscopio (EVL) modelo VDM 2000 de Leica, con software Leica Application Suite V.3.8.0 para la adquisición de fotografías (Fig. 1B) identificando así ciertas características relevantes a pequeña escala, como morfologías cristalinas y el sistema porométrico.
- Microscopía óptica de luz polarizada (MOP). Equipo Carl Zeiss "Jenapol-U" con cámara digital (Nikon D7000) (Fig. 1C) con el objetivo de describir las propiedades estructurales, composicionales y texturales que caracterizan cada muestra.
- Difracción de Rayos-X (DRX). Difractómetro X'Pert Pro con radiación de cobre. Interpretación con Xpert Highscore 2.0 (PANalytical) equipado con la base de datos de la JCPDS, PDF-2 (Fig. 1D), para identificar y cuantificar las fases minerales que componen las muestras.

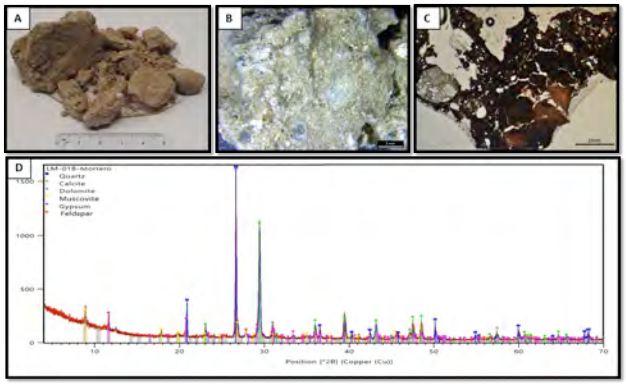


***Fig 1**. Ejemplo de la metodología de estudio aplicada a las muestras del Bañuelo. A) Observación directa y visual, toma de fotografía de la muestra pre-análisis. B) Fotografía realizada con la técnica EVL. C) Microfotografía realizada con nícoles paralelos con la técnica MOP. D) Difractograma de Rayos-X de una muestra de mortero.*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Morteros

Se analizaron seis muestras de morteros que presentan similar composición mineral: cuarzo, yeso, calcita, filosilicatos (micas±clorita), dolomita, minerales metálicos y feldespatos. El yeso podría estar presente como fase aglomerante junto con la cal en las muestras donde se encuentra en mayor cantidad (morteros bastardos) y como fase de alteración en otras.

Se observó una proporción alta de áridos, los cuales son de naturaleza sedimentaria y metamórfica. Su morfología es variada dependiendo de su composición y tamaño, siendo la mayoría de los granos irregulares (Fig. 2). El tamaño también es variado dependiendo de la muestra (0,1-5 mm), observándose, en general, una granulometría continua del árido, que indica un buen empaquetamiento (Arizzi, 2012). Con frecuencia en las muestras se observan granos fisurados y alterados.

El aglomerante es calcítico, aunque en algunas de las muestras no se puede considerar de esta naturaleza en su

totalidad, ya que la tinción de la matriz con rojo alizarina no es completa.

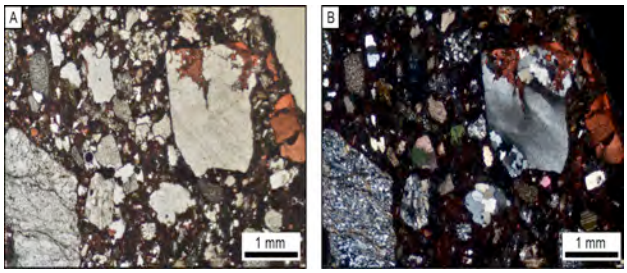


***Fig 2**. Microfotografías realizadas en un microscopio de luz transmitida con nicoles paralelos (A) y con nicoles cruzados (B) en las que se observa la gran variedad de áridos de diversa naturaleza, morfología y tamaño que conforman una de las muestras de mortero.*

Tapias

Se tomaron cinco muestras de tapias con una dosificación de áridos alta, con granos y partículas de diversos tamaños y morfologías, dependiendo de su naturaleza mineralógica/petrológica. Al estudiar su composición, se pudo determinar que están constituidos sistemáticamente por cuarzo, calcita, ±dolomita, ±feldespatos, ±micas, ±clorita, y raramente magnetita. También, se ha detectado la existencia de yeso como sal soluble (producto de alteración).

Según el estudio petrográfico, se pudieron observar numerosas inclusiones minerales (Fig. 3), así como bordes de reacción y recristalizaciones secundarias. Estas dos últimas características texturales nos confirman que las muestras de tapial estudiadas son originales.

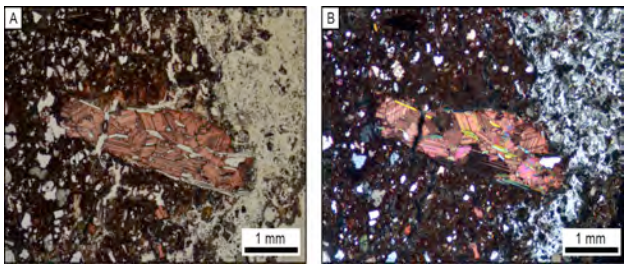


***Fig 3**. Microfotografías realizadas en un microscopio de luz transmitida con nicoles paralelos (A) y con nicoles cruzados (B) en las que se observa un fragmento de calcita el cual posee un alto grado de alteración. Véase las inclusiones de filosilicatos formados a posteriori con una morfología tabular y altos colores de interferencia.*

Ladrillos

Las dos muestras de ladrillo estudiadas corresponden a dos localizaciones diferentes del Bañuelo, de la bóveda y de la escalera, ambos de época medieval.

Los resultados de DRX y MOP proporcionan informaciones sobre las condiciones de cocción de las muestras (Cultrone, 2001). Así, una de las muestras de entonación rojiza, se caracteriza por presentar una matriz anisótropa, prácticamente birrefringente y presencia de inclusiones de fragmentos de rocas parcialmente descompuestas. En esta muestra se detecta, mediante DRX, la coexistencia de calcita y micas con feldespatos tipo ortoclasa, además hematites. La temperatura de cocción estimada se encontraría en torno a 750ºC. En el caso de la muestra amarillenta, la textura es algo más homogénea que de la muestra anterior y el tamaño medio de los poros es más grande. La presencia de calcita y dolomita (según DRX, Fig. 4) indica que la temperatura de cocción de esta pieza ha sido muy baja, inferior a la del otro ladrillo, posiblemente por debajo de 700ºC.

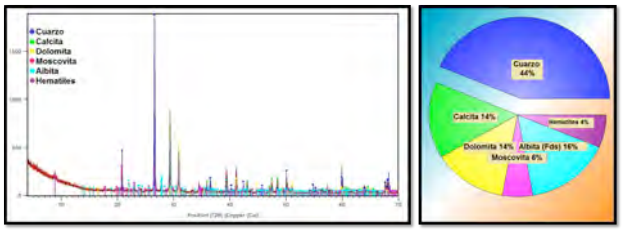


***Fig 4**. Difractograma de Rayos-X realizado a una muestra de ladrillo junto a su cuantificación mineral.*

CONCLUSIONES

- El aglomerante de los morteros es cal calcítica, aunque se han encontrado también morteros bastardos de cal y yeso.
- Los áridos que forman parte de tapias y morteros pertenecen a rocas principalmente metamórficas y sedimentarias, predominando las propias del entorno.
- Los morteros fueron elaborados según su función constructiva y/o de los distintos periodos de tiempo de su puesta en obra.
- Las dos muestras de ladrillo presentan diferencias cromáticas, así como distintas composiciones mineralógicas y características texturales, que vienen determinadas por las distintas materias primas utilizadas en su fabricación y por la temperatura de cocción.
- No se aprecian patologías significativas en los materiales. Únicamente la existencia de yeso como fase de alteración en puntos muy localizados.

REFERENCIAS

Arizzi, A. (2012): Desing of ready-to-use rendering mortars for use in restoration work. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 286 p.

Cultrone, G. (2001): Estudio mineralógico-petrográfico y físico-mecánico de ladrillos macizos para su aplicación en intervenciones del patrimonio histórico. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 267 p.

Análisis cuantitativo de parámetros de forma de partículas minerales 2D mediante técnicas digitales

José Cuervas-Mons (1), Ángel Rodríguez-Rey (1), Berta Ordóñez-Casado (2), Edgar Berrezueta (2*).

(1) Facultad de Geología. Universidad de Oviedo, 33005, Oviedo (España).
(2) Instituto Geológico y Minero de España, 33005, Oviedo (España).
* corresponding author: e.berrezueta@igme.es

Palabras Clave: Forma, ADI, partículas 2D | **Key Words:** Shape, DIA, 2D particles

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En este trabajo se presenta un análisis cuantitativo de las medidas de parámetros de forma de partículas (p.ej minerales visibles con Microscopio Óptico de polarización -MOP-) mediante Análisis Digital de Imágenes (ADI). El proceso desarrollado busca realizar un análisis crítico de la variabilidad de las medidas de parámetros geométricos de partículas que, en principio, buscan definir características como esfericidad, redondez y rugosidad (Barret, 1980) (Fig. 1a). Con el fin de facilitar el estudio planteado se diseñaron partículas teóricas con variaciones controladas de esfericidad, redondez y rugosidad. La cuantificación de las partículas tipo se realizó utilizando la técnica de ADI debido a su contribución como complemento a la caracterización petrográfica de rocas mediante microscopía óptica (Berrezueta et al., 2015 Martínez-Martínez et al., 2007; Starkey and Samantaray, 1993).

El objetivo de este trabajo es presentar i) un procedimiento de cuantificación de parámetros mediante diferentes aplicaciones informáticas y ii) una valoración crítica de la información que aportan las medidas de parámetros de forma sobre las partículas evaluadas.

MATERIALES Y MÉTODOS

La secuencia de aplicación del proceso de análisis fue la siguiente: i) diseño de las partículas tipo mediante la utilización del programa *Adobe Illustrator CS6*; ii) identificación automatizada de los contornos de partículas mediante la utilización del Programa *ImageJ 1.52*; iii) selección de parámetros a cuantificar (***Redondez de Wadell –Rw-, Esfericidad –S-, Solidez –So-, Dimensión fractal –DF-, Circularidad –Ci- y Área/Perímetro Normalizado -¥-)*** y combinación de programas para su cuantificación ***(****ImageJ 1.50i, Image-Pro Plus 7.0, Toolbox Roussillon)****;* iv) cuantificación de parámetros seleccionados e interpretación de los resultados.

RESULTADOS

El estudio desarrollado permitió en una primera fase del trabajo: i) la digitalización de 18 partículas tipo (Fig 1b) y selección de parámetros de forma a medir; ii) el desarrollo de unas rutinas específicas en los programas informáticos utilizados para la identificación y cuantificación automatizada del contorno de las partículas tipo (Fig. 2).

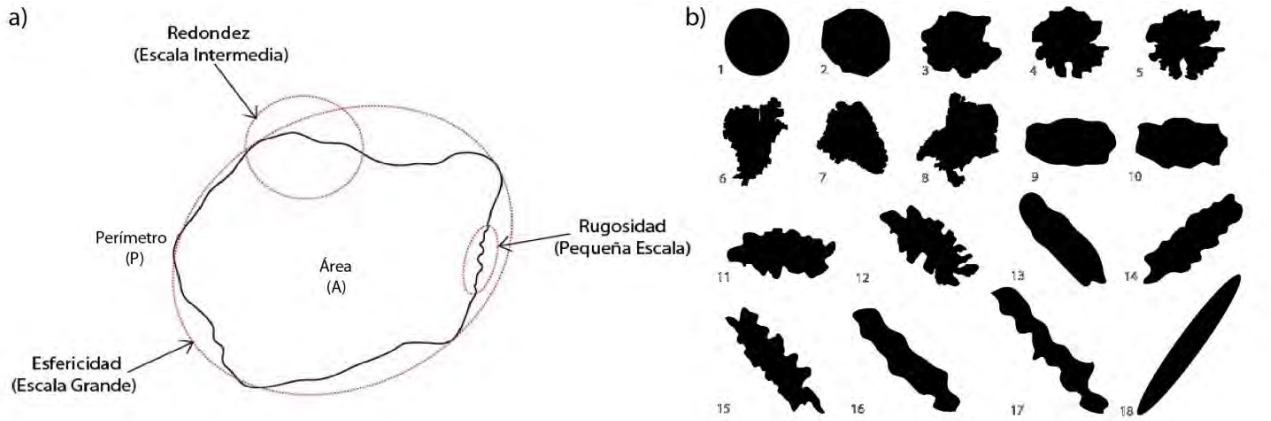


Fig 1*. a) Descripción esquemática de las principales propiedades de la forma (Barret, 1980). b) Partículas teóricas utilizadas para la evaluación de las medidas de parámetros de forma mediante técnicas digitales.*

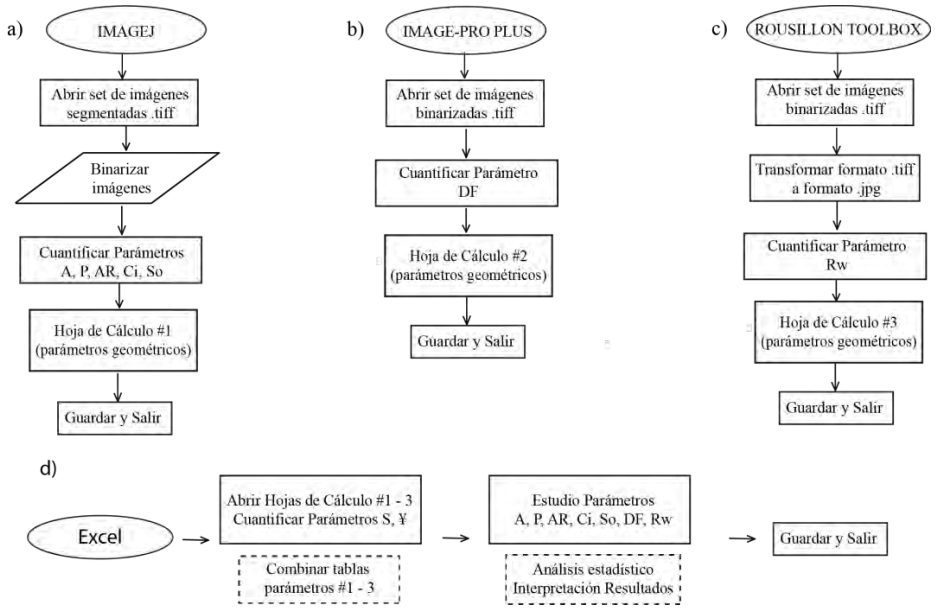


***Fig 2**. Diagrama de flujo de la secuencia esquemática seguida para la cuantificación de los parámetros de forma (Rw, S, So, DF, Ci y ¥) empleando: a) ImageJ; b) Image-Pro Plus; c) Roussillon Toolbox; d) Microsoft Excel.*

Los resultados de los parámetros de forma para las partículas evaluadas (Fig. 1b) se muestran en la Tabla 1. En el caso de la partícula 1 (círculo perfecto), las medidas de los parámetros de redondez (Rw, Ci, ¥ y So) y esfericidad (S) reflejan las características de forma de ésta. Sin embargo, la estimación de su rugosidad mediante DF no le asigna como el objeto menos rugoso como cabría esperar. En el caso de la partícula 18 (objeto más elongado), las medidas de esfericidad (S= 0,12) refleja claramente esta característica aunque, su redondez no presenta un valor homogéneo al comparar las medidas de: Rw=0,43; So=1,00; ¥=1,90 y Ci=0,28. Finalmente, el análisis de las partículas 6, 7 y 8, cuyo diseño original intentaba destacar la rugosidad de su contorno, presenta unas medidas de DF (aprox. 1,1204) acordes a lo esperado.

***Tabla 1**. Resultados de la medición de parámetros sobre partículas tipo (Fig. 1b). Referencias a las siglas en el texto.*

Par.	*Rw*	*S*	*So*	*DF*	*Ci*	*¥*
1	0,94	0,92	1,00	1,0180	0,90	1,06
2	0,62	0,89	0,99	1,0137	0,86	1,07
3	0,36	0,88	0,88	1,0209	0,59	1,29
4	0,37	0,92	0,86	1,0358	0,40	1,58
5	0,32	0,97	0,83	1,0657	0,28	1,88
6	0,35	0,67	0,80	1,1608	0,37	1,85
7	0,34	0,74	0,90	1,0801	0,48	1,28
8	0,26	0,72	0,78	1,1339	0,33	1,57
9	0,56	0,53	0,97	1,0317	0,75	1,16
10	0,55	0,54	0,92	1,0335	0,65	1,23
11	0,45	0,44	0,85	1,0459	0,41	1,57
12	0,41	0,45	0,81	1,0812	0,22	2,11
13	0,60	0,31	0,96	1,0333	0,55	1,35
14	0,53	0,31	0,88	1,0389	0,43	1,52
15	0,46	0,29	0,78	1,0544	0,25	1,97
16	0,61	0,21	0,81	1,0174	0,36	1,67
17	0,59	0,16	0,66	1,0208	0,23	2,13
18	0,43	0,12	1,00	1,0130	0,28	1,90

La relación entre las valoraciones subjetivas de forma de partículas evaluadas y las medidas de parámetros de forma obtenidas mediante técnicas digitales representan en la actualidad aún una tarea por desarrollar. Aunque la cuantificación de parámetros permite optimizar la determinación de características de forma de partículas, las limitaciones técnicas en su estimación conducen a que su utilización esté condicionada al empleo de varios de ellos.

CONCLUSIONES

Desde el punto de vista metodológico, la sistemática de cuantificación (ADI) de parámetros de forma de partículas representa una importante contribución en estudios petrográficos. La digitalización de partículas tipo ha permitido el control eficiente de las medidas de los diferentes parámetros petrográficos evaluados. Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto la importancia de la utilización de varios parámetros en la descripción e interpretación de la forma de las partículas.

REFERENCIAS

Barret, P. J. (1980). The shape of rock particles, a critical review. Sedimentology **27**, 291-303.

Berrezueta, E., González-Menéndez, L., Ordóñez-Casado, B., Olaya, P. (2015). Pore network quantification of sandstones under experimental CO_2 injection using image analysis. Comp. Geosci., 77, 97-110. DOI: 10.1016/j.cageo.2015.01.005

Martínez-Martínez, J., Benavente, D., García del Cura, M.A. (2007). Petrographic quantification of brecciated Rocks by image analysis. Application to the interpretation of elastic wave velocities. J. Eng. Geol., **90**, 41–54. DOI: 10.1016/j.enggeo.2006.12.002

Starkey, J. & Samantaray, A.K. (1993). Edge detection in petrographic images. J. Microsc., 172(3), 263-266. DOI: 10.1111/j.1365-2818.1993.tb03421.x

Adición de serrín en la producción de ladrillos ligeros: evaluación de los cambios en el sistema poroso en función del porcentaje de aditivo añadido

Giuseppe Cultrone (1,*), Carmen Casado (1), Itziar Aurrekoetxea (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, 18002, Granada (España)
* corresponding author: cultrone@ugr.es

Palabras Clave: Ladrillos macizos, Serrín, Sistema poroso. | **Key Words:** Solid bricks, Sawdust, Porous system.

INTRODUCCIÓN

El serrín es uno de los residuos orgánicos que actualmente se está investigado en la producción de ladrillos con propiedades termo-aislantes. Si se tiene en cuenta el volumen de madera que se tala cada año (más de 400 millones de m^3 desde el año 2000 en la Unión Europea), la cantidad de serrín que se genera durante las labores de aserrado es importante. Además, el serrín suele reciclarse solo en una pequeña parte, como en la fabricación de tableros, en la limpieza de suelos mojados y en la producción de pellets para su uso como combustible. En cuanto a la adición de serrín en la producción de ladrillos, se ha comprobado que altas temperaturas de cocción dan lugar a piezas más resistentes mecánicamente (Eliche Quesada et al., 2012). Y variando las concentraciones de serrín, los mejores resultados físicos y mecánicos se alcanzan con porcentajes bajos de residuo (Demir, 2008). El objetivo de este trabajo es evaluar cómo influye la adicción de serrín en el sistema poroso de los ladrillos.

METODOLOGÍA

Para la elaboración de ladrillos sin aditivos y con la adición de serrín se ha utilizado una materia prima arcillosa procedente de Jun (Granada, España), rica en cuarzo y filosilicatos y con menores cantidades de plagioclasas, feldespatos potásicos, yeso, calcita y dolomita (Cultrone y Elías, 2018). El serrín, de madera de haya, ha sido previamente tamizado para reducir su granulometría a tamaños inferiores a 1,5 mm antes de añadirlo a la tierra arcillosa en porcentajes del 2,5%, 5% y 10% en peso. Los ladrillos con y sin aditivos se han elaborado manualmente y cocido en un horno eléctrico Herotec CR-35 a 800, 950 y 1100 ºC.
El estudio del sistema poroso de los ladrillos se ha llevado a cabo mediante ensayos hídricos y porosimetría de inyección de mercurio (PIM). Los ensayos hídricos han permitido cuantificar la capacidad de absorber y evaporar el agua en el tiempo de probetas cúbicas de 4 cm de lado de acuerdo con las normas UNE-EN 13755 (2008) y Normal 29/88 (1988). La distribución porométrica ha sido determinada mediante un equipo Micromeritics Autopore IV 9500 sobre fragmentos de ladrillo de aproximadamente 1 cm^3.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha observado que la adicción y porcentaje de serrín influyen más que la temperatura de cocción en el comportamiento hídrico de los ladrillos. La figura 1 muestra claramente que al aumentar la cantidad de serrín aumenta también la capacidad de absorber agua. Los ladrillos con el 10% de serrín alcanzan una variación en peso que es el doble de los ladrillos sin aditivos. Donde sí la temperatura condiciona el comportamiento hídrico de los ladrillos es dentro de cada grupo.

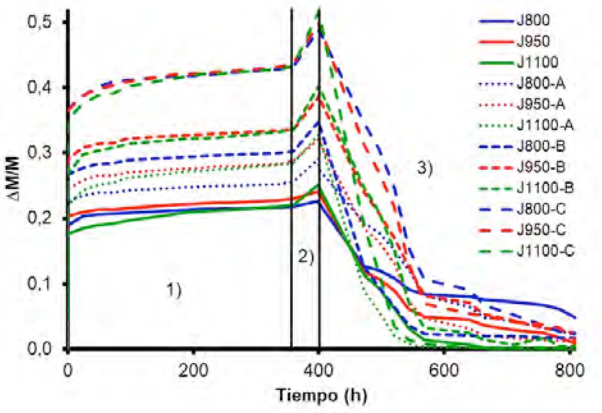


Figura 1. Absorción libre de agua (1), absorción forzada (2) y desorción (3) de ladrillos sin aditivos (J) y con la adición de serrín al 2,5% (J-A), 5% (J-B) y 10% (J-C) en peso cocidos a 800, 950 y 1100 ºC. Variación de peso (ΔM/M) versus el tiempo (en h).

En efecto, al comienzo del ensayo hídrico (parte 1 del diagrama de la fig. 1) las muestras cocidas a más alta temperatura absorben el agua más lentamente que las

demás, pero cuando se alcanza la saturación forzada (parte 2) las de 1100 ºC han absorbido más agua que los ladrillos de 950 ºC y estos a su vez más que las muestras de 800 ºC. Estas diferencias son una señal de los cambios que ha ido sufriendo el sistema poroso conforme aumenta la temperatura de cocción, volviéndose más tortuoso y dificultando la absorción de agua por parte de las muestras. En cuanto al secado (parte 3), los ladrillos que pierden el agua más velozmente son los cocidos a la temperatura más baja. Este comportamiento es lógico al tratarse de los ladrillos con mejor grado de interconexión entre los poros, lo que permite una salida más rápida del agua. Lo opuesto ocurre a 1100 ºC y en los ladrillos con contenido en serrín del 5 y 10%.

La PIM confirma la influencia del serrín en modificar el sistema poroso de los ladrillos. Al comparar las curvas porométricas de los ladrillos sin aditivos y con serrín, las primeras presentan una clara distribución unimodal con el pico máximo que se desplaza hacia tamaños de poro más grandes conforme aumenta la temperatura de cocción (de 0.25 μm a 800 ºC a 0.53 μm a 950 ºC y 0.75 μm a 1100 ºC). En cambio, las segundas son bimodales. El serrín es el responsable de la aparición de una segunda familia de poros, en torno a 10 μm, y esta familia aumenta en proporción al aumentar el contenido en serrín. Se trata de los poros que dejaron las fibras de serrín al quemarse durante la cocción de las piezas.

	P_o	SSA	ρ_a	ρ_r
J800	38,45	7,96	1,61	2,61
J950	42,79	6,34	1,58	2,77
J1100	43,29	2,06	1,56	2,76
J800-A	41,13	11,92	1,56	2,65
J950-A	47,66	6,28	1,44	2,75
J1100-A	46,58	1,35	1,49	2,80
J800-B	45,93	11,29	1,45	2,67
J950-B	49,08	5,85	1,41	2,76
J1100-B	52,88	4,94	1,31	2,78
J800-C	55,46	10,71	1,19	2,68
J950-C	58,58	5,74	1,13	2,73
J1100-C	59,62	4,67	1,12	2,77

Tabla 1. Resultados de los ensayos de PIM. P_o = porosidad abierta (%); SSA = superficie específica de los poros (m^2/g); ρ_a = densidad aparente ($g\ cm^{-3}$); ρ_r = densidad real ($g\ cm^{-3}$).

La presencia de serrín incrementa la porosidad de los ladrillos y es mayor aumentando el porcentaje de residuo y, también, aumentando la temperatura de cocción (P_o, Tabla 1). Con el 10% en peso de serrín se llega a rondar una porosidad de 60% convirtiéndolos en materiales cerámicos ligeros. De hecho, los valores de densidad aparente (ρ_a, Tabla 1) disminuyen al aumentar el porcentaje de serrín llegando a valores de 1,1 g/cm^3. Por el contrario, la densidad real (ρ_r, Tabla 1) no sufre estos cambios ya que este parámetro depende de la mineralogía y no del sistema poroso y aumenta, aunque ligeramente, al aumentar la temperatura de cocción. Esto se debe a las trasformaciones mineralógicas que sufre el material cerámico durante la cocción, con la descomposición de los carbonatos y de los filosilicatos y la formación de nuevos silicatos de calcio y de calcio y magnesio (Cultrone et al., 2001). Es interesante observar como el área específica superficial (SSA, Tabla 1) disminuya conforme aumenta la temperatura de cocción por la gradual desaparición de los poros más pequeños. En los diagramas de PIM estos se encuentran alrededor de 0.005 μm en los ladrillos cocidos a 800 ºC y van uniéndose formando poros más grandes al aumentar la temperatura. En efecto, a 1100 ºC ya no hay poros con ese tamaño.

CONCLUSIONES

Los ladrillos sin aditivos son a la vez los que absorben menos agua y que alcanzan valores de porosidad más bajos. Estos valores son claramente más altos de los que se suelen medir en ladrillos de producción industrial elaborados por extrusión, pero en línea con la porosidad de ladrillos elaborados a mano. Con el 10% de serrín los ladrillos absorben más agua y alcanzan casi el 60% de porosidad, convirtiéndolos en materiales ligeros. Es necesario investigar el comportamiento mecánico de estos materiales pasa valorar su posible utilización en construcción.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Grupo de Investigación RNM 179 de la Junta de Andalucía y el Proyecto de Investigación MAT-2016-75889-R.

REFERENCIAS

Cultrone, G., Elias, M.L. (2018): Transformaciones mineralógicas y en el sistema poroso de ladrillos elaborados con lodo de diatomita calcinada y cloruro sódico. Macla, **24,** 2pp.

Cultrone, G., Rodriguez Navarro, C., Sebastián, E., Cazalla, O., de la Torre, M.J. (2001): Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. Eur. J. Mineral., **13**, 621-634.

Demir, I. (2008): Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks. Waste Manag., **28,** 622-627.

Eliche Quesada, D., Corpas Iglesias, F.A., Pérez Villarejo, L., Iglesias Godino, F.J. (2012): Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing. Constr. Build. Mater., **34,** 275-284.

Normal 29/88 (1988): Misura dell'indice di asciugamento (drying index). CNR-ICR, Roma

UNE-EN 13755 (2008): Natural stone test methods. Determination of water absorption at atmospheric pressure. AENOR, Madrid.

Zhang, L. (2013): Production of bricks from waste materials. A review. Constr. Build. Mater., **47**, 643–655.

Dissolution mechanisms of different types of bone mineral

Nazaret Domínguez-Gasca (1*), Cristina Benavides-Reyes (1), Estefanía Sánchez-Rodríguez (1), Alejandro B. Rodríguez-Navarro (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, 18002, Granada (España)
* corresponding author: nadoga@ugr.es

Palabras Clave: Hueso, Apatito, Colágeno, Remodelación ósea, Disolución mineral, Orientación cristalina | **Key Words:** Bone, Apatite, Collagen, Bone remodeling, Mineral dissolution, Crystal orientation

INTRODUCTION

Bone is a composite material with a complex chemical composition and hierarchically structure that serves different functions such as structural support and supply of ions for homeostasis (Fratzl et al., 2004; Schmahl et al, 2016). It is mainly composed of an inorganic phase (nanocrystalline carbonated apatite) mineralizing an organic matrix (mainly type I collagen) and water. Bone is a living tissue that is under constant remodelation by bone cells (Bonucci, 2013). Given the heterogeneous composition and complex structure of bone, there is not a complete understanding of how bone mineral dissolution occurs which is needed to understand bone formation and resorption during the bone remodeling processes (Rey et al. 2009). It is also very important when studying alteration processes occurring in archeological bone during burying as well as during excavation and cleaning treatments (Schoeninger & Moore, 1992; Berna et al., 2004).
To better understand this process, we have studied in detail how bone mineral chemistry and structure change during demineralization using different analytical techniques such as 2D X-ray diffraction and infrared spectroscopy, optical and electron microscopy.

METHODOLOGY

Bone Samples

Tibiae samples (n =16) from White Leghorn laying hens (62 weeks old) were selected for this study. One cm thick slices were cut from each tibia at mid-diaphysis to prepare longitudinal pieces of cortical bone (about 10 x 5 x 0.5 mm in size) and to extract the medullary bone (25 mg) from the marrow cavity.

Demineralization experiments

Longitudinal pieces of cortical bone were immersed in 1mL of 1% HCl and 5 % HCl acid solution under stirring for different times: 5, 30, 60, 300, 1440 min. Medullary bone samples were kept also in 1% or 5% HCl acid solution for 5, 10, 30, 60 min. After the treatments, samples were rinsed twice with 20 mL of distilled water to remove any residual of hydrochloric acid, and dried at room temperature for 24 hours.

Optical microscopy and Electron microscopy

Serial histological sections, 5 μm thick, were stained with toluidine blue and with a mixture of picrosirius red - fast green to examine the medullary bone with fluorescence microscopy (Leica DMRB). Scanning electron microscopy (SEM) observation was carried out on polished cross-sections of the tibiae mid-diaphyses using a variable pressure SEM (LEO 1430-VP) and ultra thin-sections of untreated cortical and medullary bone were observed using a Carl Zeiss LIBRA 120 PLUS TEM (Germany).

Infrared spectrometry

Homogenized samples in powder form were analyzed using a FTIR spectrometer (model 6200, JASCO Analytical Instruments Japan) to determined different compositional parameters and follow the changes in chemical composition of bone tissues (cortical and medullary bone) during demineralization.

Two-dimensional (2D) X-ray diffraction

Crystallinity of bone mineral was determined in longitudinal sections of tibiae cortical bone and were analyzed with a single crystal diffractometer equipped (D8 Venture, Bruker, Germany) with a PHOTON area detector, Mo radiation and a beam size of 0.2 mm in diameter using Mo radiation.

RESULTS

The cross-section tibiae at mid-diaphyses shows the two structurally distinct types of bone (cortical and medullary bone; Fig 1A). The outermost part of the bone made of

compact cortical bone is constituted by cylindrical bone structural units(osteons) which grow by the accretion of lamellar bone. However, the medullary bone, located in the marrow cavity, is made up of disperse and small bone trabeculae. The different chemical composition of cortical and medullary bone causes them to stain differently in histological sections prepared with picrosirius red and fast green (Fig 1B). The cortical bone is stained with an intense green, and the medullary bone is stained in red.

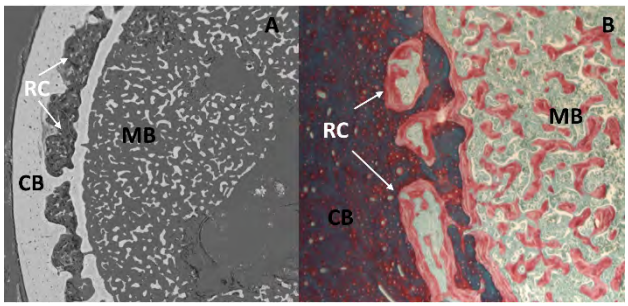


Fig 1*. A) Variable pressure electronic microscopy (VPSEM) image of tibiae cross-section from laying hens. CB: cortical bone; MB: medullary bone; RC: resorption center. Scale bars: 200 □ m. B) Transverse section of tibiae stained with red picrosirius and fast green to visualize collagen fibers.*

Compositional parameters determined by FTIR shows that during bone demineralization, specific mineral components are selectively and progressively removed. The degree of mineralization (measured as PO4/Amide I peak area ratio) of cortical bone decreases gradually with the time of exposure to the acid solution, being the decrease more rapid as the concentration of the acid increases (1 % HCl versus 5%HCl solution). At both acid concentrations, the demineralization of cortical bone is completed after about 5 hours and no phosphate is detected after that time. During acid demineralization, the carbonate and phosphate components are lost simultaneously as both components are associated in the bone mineral. However, the total amount of carbonate in the bone mineral compared to carbonate substituted (mainly type B) in bone mineral decreases gradually with the time. This data indicates that labile carbonate from the mineral hydrated layer is selectively and more rapidly removed during demineralization than carbonate substituted in the apatitic mineral core (mainly type B carbonate).

In medullary bone, the demineralization of medullary bone decreased very rapidly with time reaching zero in less than 30 min when is exposed to 1 % HCl solution and in 5 minutes or less when is exposed to 5 % HCl solution. In this tissue, most of the carbonate is labile being the CO3_1415 /CO3_870 ratio greater than in cortical bone

The analysis of 2D X-ray diffraction patterns of bone provides detailed information on the bone mineral crystallinity and its structural organization. Cortical bone as apatite crystals are preferentially oriented with their c-axis parallel to the long axis of bone however medullary bone as apatite crystals are randomly oriented. During acid induced demineralization the FWHM values of 002 reflections gradually decrease with time. The angular spread decreases at the beginning of the demineralization process (first 5 minutes) and remains nearly constant later on. These results indicate that the less crystalline, and more disordered mineral fraction (i.e., smaller randomly oriented apatite crystals), is preferentially removed in the cortical bone mineral during the demineralization process.

CONCLUSIONS

In conclusion, bone mineral dissolution is highly complex process as it is dependent on multiple factors such as bone mineral characteristics (crystal size, amount and type of impurities, crystallinity) which determine its stability, reactivity and solubility. Additionally, bone organic matrix composition and its structural relationship with the mineral also strongly influences bone mineral solubility in different bone types. Furthermore, bone is a highly heterogeneous material which dissolves incongruently.

REFERENCES

Berna, F., Matthews, A., Weiner, S. (2004): Solubilities of bone mineral from archeological sites: the recrystallization window. Journal of Archaeological Science, **31**, 867-882.

Bonucci, E. (2013): The mineralization of bone and its analogies with other hard tissues. Advance Topics on Crystal Growth, 145-184.

Fratzl, P., Gupta, H.S., Paschalis, E.P., Roschger, P. (2004): Structure and mechanical quality of the collagen-mineral nano-composite in bone. Journal of Materials Chemistry. **14**, 2115–2123.

Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Glimcher, M.J. (2009): Bone mineral: update on chemical composition and structure. *Osteoporosis International*, **20**, 1013-1021.

Schamhl, W.W., Kocis, B., Toncala, A., Grupe, G.J. (2016): Mineralogic characterization of archaeologic bone. Isotopic landscapes. Bioarchaelogyn, eds., Springer, Berlin, 17-41.

Schoeninger, M.J. & Moore, K.M. (1992): Bone stable isotope studies in archeology. Journal of World Prehistory, **6** (2), 247-296.

Caracterización de las inclusiones en cuarzos de Igüeña (El Bierzo, León)

Helena Escalona-Orellana (1*), Àngels Canals-Sabaté (1).

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)

* Corresponding author: helena.escalona.orellana@gmail.com

Palabras Clave: cuarzo, El Bierzo, inclusiones fluidas, carbón **Key Words:** quartz, El Bierzo, fluid inclusions, coal

INTRODUCCIÓN

En enero de 2017, miembros de la Asociación Mineralógica Aragonito Azul, encontraron cristales de cuarzo de gran transparencia entre los materiales arenosos y lutíticos resultantes de la meteorización de una arenisca perteneciente a la cuenca carbonífera de El Bierzo. Los cristales, de hasta 20 centímetros de longitud, son en su mayoría bipiramidales presentando la textura conocida como *fensterquartz*, en la que las aristas crecen más rápido que las caras. Mullis (1975) sugirió que esta textura se adquiere como consecuencia de etapas de crecimiento rápido del cristal causadas por cambios bruscos de presión o temperatura. Como consecuencia, el cristal atrapa gran cantidad de inclusiones cuya composición depende del material presente en el medio. La caracterización de las inclusiones presentes en los cuarzos de Igüeña puede aportar información sobre las condiciones de formación de este tipo de cristales, los cuales crecen a menudo en rocas poco consolidadas, entre materiales arcillo-arenosos y relacionados con la formación de carbón e hidrocarburos (e. g. Panell et al., 1996). Para llevar a cabo este estudio se ha realizado la petrografía de las inclusiones presentes en 7 cristales de cuarzo, la caracterización mediante espectrometría Raman e Infrarrojo con Transformada de Fourier (IRTF) y la microtermometría de las inclusiones primarias.

RESULTADOS

El material meteorizado donde se encontraron los cristales de cuarzo corresponde a una franja de dirección NE-SW de 40 cm de ancho con una continuidad lateral y vertical desconocida, cerca de la Mina de carbón Bienvenida. Dicha franja se localiza en el margen norte de la cuenca Estefaniense de El Bierzo, una cuenca de relleno continental formada por una alternancia de conglomerados, areniscas (grauvacas), arcillas y limos, con niveles de carbón formados en un ambiente pantanoso (Matas et al., 1982).

Los cristales de cuarzo estudiados presentan morfologías prismáticas de idiomórficas a subidiomórficas, reconociéndose las caras cristalinas *m* por la presencia de estrías y presentándose las caras *r* y *z* bien definidas en los extremos de los cristales de menores dimensiones. Sus tamaños oscilan entre los 2,4 y 12,5 cm, alcanzando algunos los 20 cm en su máxima longitud. Los cristales pueden tener sólidos arcillosos incrustados entre sus caras cristalinas, en planos paralelos de grosor variable (siempre inferior a 2 mm), generando la textura *fensterquartz*.

Según las morfologías, fases presentes y relación de fases a temperatura ambiente, se ha realizado una primera clasificación de las inclusiones fluidas donde se han distinguido hasta 7 familias (*Fluid Inclusion Assemblage*; FIAs): una familia de inclusiones monofásicas sólidas (S); tres familias de monofásicas de gas (G), diferenciadas por su morfología y distribución, siendo una de ellas primaria; una familia de inclusiones bifásicas con gas y sólido (G+S) también primaria (fig. 1a); otra bifásica acuosa (L+V) primaria; y finalmente inclusiones bifásicas con dos líquidos inmiscibles (L_1 + L_2), claramente secundarias (fig. 1b). La distinción entre inclusiones primarias y secundarias se ha realizado por la distribución de las mismas respecto a las caras de los cristales, siendo paralela en el caso de las inclusiones primarias y en fracturas tipo concoide, las secundarias. Las dimensiones de las inclusiones son de 5 - 100 .m, con excepción de algunas encontradas en fracturas de hasta 2 mm pertenecientes la FIA L_1 + L_2.

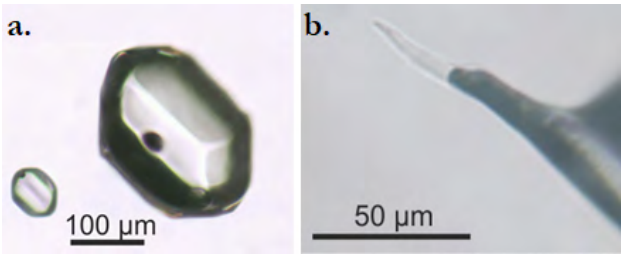


Figura 1. *a. Inclusiones de gras y sólido; b. Detalle de una inclusión de L_1+L_2.*

Espectrometría Raman e IRTF

Los espectros del gas para las inclusiones de G y de G+S corresponden a composiciones de CH_4+CO_2, con una composición media de 98,7% CH_4 y de 1,3% CO_2, en

algunas, con trazas de hidrocarburos aromáticos; mientras el espectro del sólido corresponde a grafito. Los líquidos inmiscibles del FIA L_1+L_2 corresponden a un líquido con enlaces de componentes aromáticos (bitumen) y a un hidrocarburo ligero. Para la identificación de los espectros se han utilizado los trabajos de Burke et al. (2001), Hunt y Spinney (2006) y Neri et al. (2015).

La visualización de los mapas de IRTF en los sectores de las bandas de agua ha permitido la observación de un gran número de inclusiones <1 □!m, distribuidas a lo largo de fracturas concoides. Los mapas de las bandas de alcanos y ácidos orgánicos, muestran la distribución de las inclusiones L_1+L_2 en planos distintos a las acuosas mencionadas.

Microtermometría de inclusiones primarias y condiciones P-T

Las medidas microtermométricas de las inclusiones de CH_4+CO_2 han permitido distinguir dos grupos en función de sus rangos de temperatura de fusión (Tm, fig. 2a) y de homogeneización (Th, fig. 2b). En un 20% de las inclusiones se han detectado clatratos, sugiriendo la presencia de una película de agua en el sistema, no visible a temperatura ambiente.

Las inclusiones bifásicas (L+V) corresponden a un sistema formado por H_2O+NaCl+$CaCl_2$, con Te por debajo de los -60ºC y con salinidades determinadas por la hidrohalita como última fase en fundir (Fig. 2a). Se trata de una salmuera con un 6% NaCl y 21% $CaCl_2$. La Th a líquido de estas inclusiones varía entre los 90 y 130ºC (Fig. 2b).

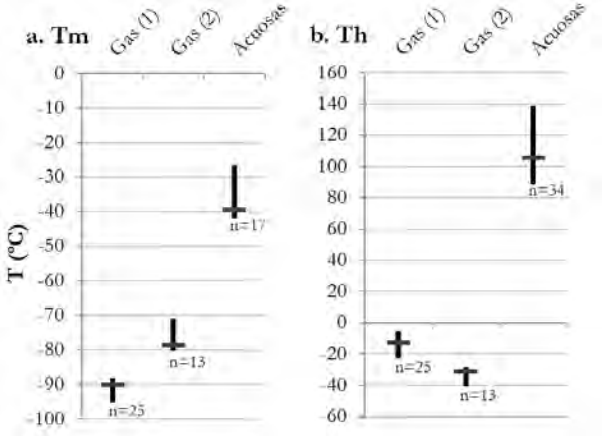


Figura 2. *a. Tm temperatura de fusión; b. Th temperatura de homogeneización; n=número de medidas.*

Tanto para las dos familias de inclusiones monofásicas formadas por CH_4+CO_2, como para las inclusiones bifásicas acuosas, se ha calculado el Volumen molar así como la representación en el espacio P-T de la isocoras mediante el software ISOC y BULK (Bakker, 2003).

Considerando que las inclusiones medidas son primarias, la intersección de las isocoras determina las condiciones PT de su atrape, siendo estas T=123-129ºC y P=40-47 MPa. Temperaturas comparables a las encontradas por Ayllón et al. (2003) en las inclusiones de los cuarzos con carbonatos en venas, de la cuenca de carbón Ciñera – Matallana, situada unos 70 km al este de Igüeña.

CONCLUSIÓN

Las condiciones de formación de los cuarzos con textura *fensterquartz* de Igüeña (El Bierzo, León) (126±3 ºC y 44±4MPa) han sido determinas a partir del estudio de las inclusiones fluidas. Entre los fluidos primarios se ha diferenciado uno carbónico y otro acuoso. El fluido carbónico puede ser el producto de la maduración térmica de la materia orgánica mientras que las inclusiones acuosas corresponderían a salmueras de cuenca.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración de Juan Manuel Rincón Rivero, presidente de la Asociación Mineralógica Aragonito Azul. Este trabajo es una contribución del grupo de investigación "Mineralogia Aplicada i Geoquímica de Fluids" 2017SGR-1733.

REFERENCIAS

Ayllón, R., Bakker, R. J.,Warr, N. (2003): Re-equilibration of fluid inclusions in diagenetic-anchizonal rocks of the Ciñera-Matallana coal basin (NW Spain). Geofluids, **3**, 49-68.

Bakker, R.J. (2003). Package FLUIDS1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modeling bulk fluid properties. Chem. Geol., **194**, 3-23.

Burke, E.A.J. (2001): Raman microspectrometry of fluid inclusions. Lithos, **55**, 139-158.

Hunt, I., Spinney, R. (2006): Spectroscopy. Organic Chemistry On-line Learning Center. Department of Chemistry. University of Calgary. McGraw Hill. http://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch13/ch13-0.html [consulta: 07 junio 2018]

Matas, J., Fernández, L., Fernández, J., Abejaro, V., Nodal, T., Martín, L., Velando, F., Rodríguez, L.R. (1982): Noceda, Hoja 127, Mapa Geológico de España E. 1:50.000. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid. Dep. legal: M-25285-1982.

Mullis, J. (1975): Growth Conditions of quartz Crystals from Val d'Illiez (Valais, Switzerland). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., **55**, 419-429. DOI: 10.1007/BF01084701.

Neri, G., Scala, A., Barreca, F., Fazio, E., Mineo, P.G., Mazzaglia, A., Grassi, G., Piperino, A. (2015): Engineering of carbon based nanomaterials by ring-opening reaction of reactive azlactone graphene platform. Chem. Commun., **51**, 1-13. DOI: 10.1039/c5cc00518c.

Parnell, J., Carey, P. F., Monson, B. (1995): Fluid inclusion constraints on temperatures of petroleum migration from authigenic quartz in bitumen veins. Chem. Geol., **129**, 217-226.

Causa-Efecto entre el emplazamiento de la peridotita de Ronda y la formación de skarns ricos en B no convencionales.

Isabel Fanlo (1*), Enrique Arranz (1), Fernando Gervilla (2), Gonzalo Ares (1)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza, 50009, Zaragoza (España)
(2) Departamento de Petrología y Mineralogía e IACT. Universidad de Granada-CSIC, 18002, Granada (España)
* corresponding author: fanlo@unizar.es

Palabras Clave: Boratos, Peridotita de Ronda, Skarn, Milonita. | **Key Words:** Borates, Ronda Peridotite, Skarn, Mylonite.

INTRODUCCIÓN

El término skarn fue desarrollado por mineros suecos para designar rocas metamórficas, regionales o de contacto, constituidas por silicatos de Ca, Mg y Fe, derivados de un protolito de caliza o dolomía, en las cuales se han desarrollado, por metasomatismo, importantes mineralizaciones de Fe, Cu, Zn y/o W. Este término ha ido evolucionando con el tiempo, de manera que la presencia de un skarn no señala necesariamente un contexto geológico concreto o una composición de un protolito en particular, sino que su desarrollo indica que la combinación de temperatura, profundidad de emplazamiento, composición del fluido y composición de la roca huésped corresponde a los campos de estabilidad de los grupos minerales presentes (Meinert, 1992).

El skarn de El Robledal, objeto de este estudio, tradicionalmente se definió como un exoskarn magnésico de magnetita-ludwigita encajado en mármoles dolomíticos (Curras y Torres-Ruíz, 1992), pertenecientes al manto de Guadaiza (unidad de Blanca). Estos mármoles se encuentran inmediatamente por debajo del contacto tectónico de la peridotita de Ronda (Fig. 1), formando parte de una estrecha aureola dinamotérmica con rocas blastomiloníticas. Esta mineralización fue explotada a cielo abierto para la extracción de magnetita.

En este trabajo se estudia la naturaleza mineralógica y química de la mineralización de magnetita y se establece una secuencia de eventos mineralizadores que permiten discutir la influencia que tuvo el emplazamiento intracortical de las peridotitas de Ronda, los fluidos movilizados con ella y el tipo de roca encajante en la mineralogía, la zonación y la morfología del depósito.

GEOLOGÍA DE LA ZONA DE ESTUDIO

La zona de estudio se localiza en la parte occidental de la cordillera Bética (SE de España; Fig. 1), dentro de las Zonas Internas de la cordillera, las cuales están constituidas por materiales de edad Paleozoica y Triásica, ordenados en tres complejos tectónicos superpuestos que, de muro a techo son el Nevado-Filábride, el Alpujárride y el Maláguide. La parte superior del complejo Alpujárride está constituida por el manto de Los Reales, a cuya base se sitúan las peridotitas que conforman el macizo de Ronda (Esteban et al., 2008).

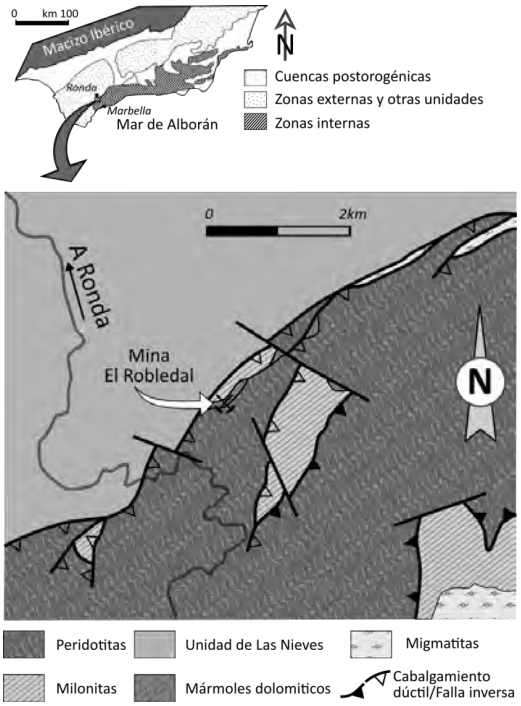


***Fig 1**. Mapa geológico general y de detalle de la zona nororiental del macizo de Ronda (simplificado de Esteban et al., 2008)*

Estas peridotitas se sitúan a techo de la Unidad de Blanca, mediante contacto mecánico. En este contacto se desarrollan estrechas bandas miloníticas (decenas de metros) deformadas a baja P (550-650MPa) y muy altas T (>750ºC, Acosta-Vigil et al., 2014; Mazzoli et al., 2014).

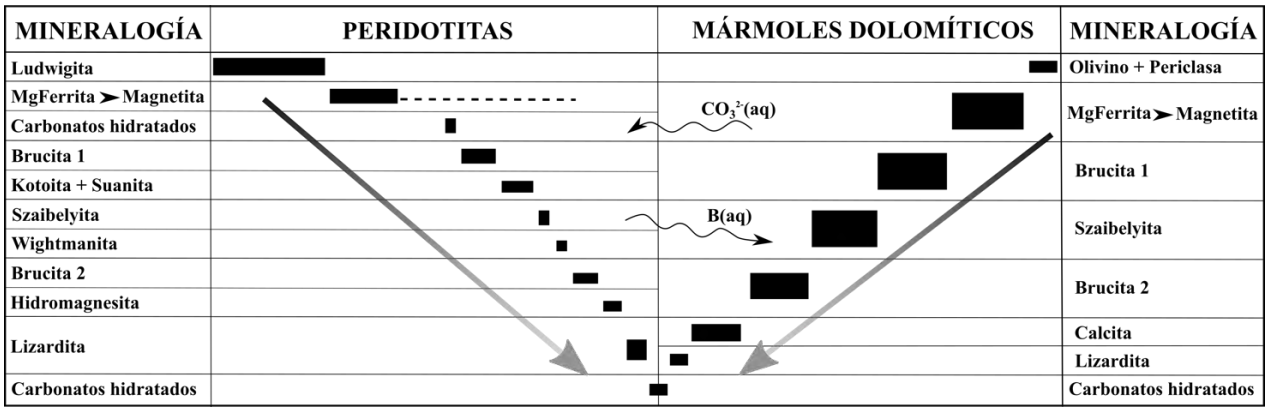


***Fig 2**. Secuencia paragenética propuesta para el yacimiento El Robledal, tanto en peridotitas como en los mármoles dolomíticos.*

Se pueden encontrar bloques de mármoles (originalmente dolomíticos) incluidos en dichas bandas que pueden alcanzar longitudes hectométricas (p.e. Esteban et al., 2008), tal y como ocurre en la zona estudiada. Por debajo de las milonitas se encuentran rocas migmatíticas con cordierita-silimanita-andalucita, que sufrieron un segundo evento de fusión parcial durante al emplazamiento de las peridotitas (Tubía et al., 2013), responsable de la formación de fundidos leucograníticos que aparecen inyectados en forma de diques tanto en las peridotitas como en los materiales infrayacentes.

DESCRIPCIÓN DE LA MINERALIZACIÓN

El yacimiento del Robledal se caracteriza por presentar una clara zonación petrológica y mineralógica. La mineralización reemplaza tanto a las peridotitas como a los carbonatos implicados en la banda milonítica desarrollada en la base de las mismas, generando asociaciones minerales diferentes en cada caso. Esto implica que las secuencias paragenéticas son también diferentes, al menos para la etapa de alta T, tal y como se muestra en la figura 2. En las peridotitas, es característica la mineralización de magnesioferrita ($MgFe_2O_4$) ligeramente alterada a magnetita, con ludwigita (Mg_2FeBO_5) y otros boratos como kotoita ($Mg_3(BO_3)_2$) y suanita ($Mg_2B_2O_5$).

En los mármoles se forma olivino, periclasa (MgO) y, a continuación, magnesioferrita, la cual tiende a alterarse también a magnetita, asociada a una primera generación de brucita ($Mg(OH)_2$). En etapas tardías, en ambos protolitos, se generan masas significativas de szaibelyita [$Mg(BO_2)OH$], una segunda etapa de brucita, y cantidades minoritarias de carbonatos y boratos hidratados.

Los estudios llevados a cabo en este yacimiento han puesto de manifiesto que: a) las peridotitas en contacto con los mármoles están casi totalmente reemplazadas por ludwigita, la cual, a su vez, es reemplazada por magnesioferrita; b) los mármoles actualmente son calcíticos, quedando muy escasos restos de dolomita; c) la mineralización en estos mármoles estaba formada principalmente por bandas de magnesioferrita, precipitando posteriormente brucita y szaibelyita; los cristales de magnesioferrita en estas bandas están deformados y fracturados por deslizamientos intracristalinos, definiendo el sentido de cizalla; d) los fluidos responsables de la mineralización, ricos en boro, se pudieron originar durante la anatexia de las migmatitas que forman la unidad de Guadaiza y se concentraron en el contacto con las peridotitas, a favor del contacto mecánico entre ambas unidades, generando localmente mineralizaciones de boratos, principalmente en la peridotita (¿endoskarn?) y, en menor medida, en los mármoles dolomíticos (exoskarn).

AGRADECIMIENTOS

El trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2014-55949 del Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) y RTI2018-099157-A-I00 del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades.

REFERENCIAS

Acosta-Vigil, A., Rubatto, D., Bartoli, O., Cesare, B., Meli, S., Pedrera, A., Azor, A., Tajcmanová, L. (2014): Age of anatexis in the crustal footwall of the Ronda peridotites, S Spain. Lithos, **210-211**: 147-167.

Curras, J., Torres-Ruiz, J. (1992): El Skarn magnésico de magnetita-ludwigita del Cañuelo (Cordilleras Béticas Occidentales). Bol. Soc. Esp. Min., **15**: 319-322.

Esteban, J.J., Cuevas, J., Vegas, N., Tubía, J.M. (2008): Deformation and kinematics in a melt-bearing shear zone from the Western Betic Cordilleras (Southern Spain). J. Struc. Geol., **30**, 380-393.

Mazzoli, S., Martín-Algarra, A., Reddy, S.M., Sánchez-Vizcaíno, V.L., Fedele, L. y Noviello, A. (2014): The evolution of the footwall to the Ronda subcontinental mantle peridotites: insights from the Nieves Unit (western Betic Cordillera). Journal of the Geological Society, 170(3): 385-402.

Meinert, L.D. (1992): Skarns and skarn deposits. Geoscience Canada, **19**: 145-162.

Tubía, J.M., Cuevas, J., Esteban, J.J. (2013): Localization of deformation and kinematic shift during the hot emplacement of the Ronda peridotites (Betic Cordilleras, southern Spain). J. Struc. Geol., 50: 148-160.

Diamantes en cromititas ofiolíticas: no siempre una evidencia de ultra-alta presión

Júlia Farré-de-Pablo (1*), Joaquín A. Proenza (1), José María González-Jiménez (2), Antonio Garcia-Casco (2,3), Vanessa Colás (4), Josep Roqué-Rosell (1), Antoni Camprubí (4), Antonio Sánchez-Navas (2,3), Xavier Llovet (5)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)
(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18002, Granada (España)
(3) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), 18100, Armilla, Granada (España)
(4) Instituto de Geología. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), 04510, Ciudad de México (México)
(5) Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiT-UB), 08028, Barcelona (España)
* corresponding author: jfarredepablo@gmail.com

Palabras Clave: fluidos C-O-H, serpentinización, México. | **Key Words:** C-O-H fluids, serpentinization, Mexico.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se han descrito diamantes en cromititas ofiolíticas y rocas asociadas de distintas ofiolitas del mundo. En la mayoría de casos, los diamantes se encontraron en concentrados minerales y, en muy pocos casos, in situ. Para explicar la presencia de los diamantes en estas rocas se han propuesto una serie de modelos que implican formación o reciclado de cromititas cerca de la zona de transición del manto, alrededor de 410–600 km de profundidad, o incluso a profundidades mayores (e.g. Yang et al., 2015; McGowan et al., 2015). Sin embargo, en ningún caso se considera la formación de diamante metaestable a bajas presiones, pese a que existen varios estudios y evidencias sobre la metaestabilidad de diamante en condiciones someras de la litosfera (e.g. Manuella, 2013). En este estudio presentamos el hallazgo de diamantes in situ en cromititas ofiolíticas incluidas en la serpentinita de Tehuitzingo (sur de México), así sus relaciones texturales y mineralógicas. Nuestros resultados sugieren que la presencia de diamante en cromititas ofioliticas no necesariamente indica la existencia de condiciones alta presión durante su cristalización.

CONTEXTO GEOLÓGICO

La serpentinita de Tehuitzingo (sur de México) es el afloramiento de rocas ultramáficas más grande del Complejo Acatlán, una unidad del Paleozoico que ha experimentado diversos episodios metamórficos (e.g. Ortega-Gutiérrez et al., 1999). Estos cuerpos ultramáficos, de 500 m de espesor y 8 km de longitud, se interpretan como harzburgitas residuales completamente serpentinizadas que forman parte de la ofiolita desmembrada de Xayacatlán. Las serpentinitas contienen cuerpos de cromititas de decenas de metros largo y menos de 2 m de espesor. Las cromititas son ricas en Al, con #Cr [Cr/(Cr+Al), proporción atómica] = 0.53–0.57 (Proenza et al., 2004), si bien están intensamente alteradas, de modo que la composición primaria solo se preserva en los núcleos de algunos granos de cromita.

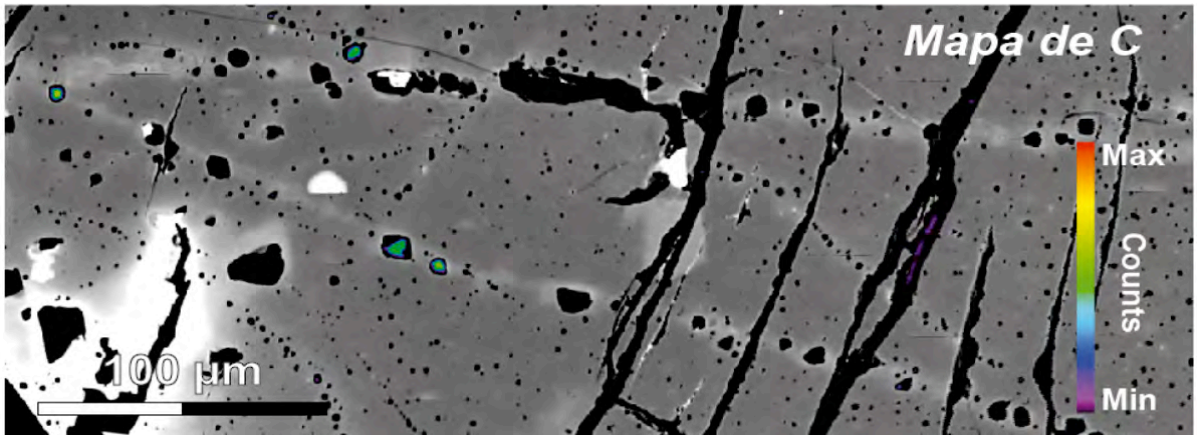


***Fig 1**. Mapa de rayos-X de C de las fracturas selladas en un núcleo de cromita con la imagen de electrones retrodispersados de fondo.*

RESULTADOS

El estudio de las muestras de cromitita de Tehuitzingo ha dado lugar al hallazgo de diamantes in situ de entre 1 y 8 µm en la cromita. Los diamantes se encuentran sistemáticamente incluidos a lo largo de fracturas selladas (Fig. 1) junto con cuarzo, clorita, serpentina, ilmenita y pirofanita. Las fracturas selladas se encuentran en el interior de los núcleos más primitivos de los granos de cromita. Análisis de EMP, realizados de forma transversal a las fracturas selladas de los núcleos, han evidenciado variaciones significativas en la composición de la cromita de las fracturas: éstas presentan valores de #Cr entre 0.61–0.65, superiores a los de la cromita primaria. A partir de cálculos termodinámicos realizados con Perple_X, ha sido posible determinar la temperatura de sellado de estas fracturas entre 670 y 520 °C.

Las inclusiones de diamantes se caracterizaron con FE-SEM, micro-Raman, FIB-TEM y EELS. Los resultados demuestran que las inclusiones contienen diamantes monocristalinos asociados a carbono amorfo (Fig. 2). El carbono amorfo presenta porosidad, que se interpreta como resultado del escape de posibles fluidos presentes en estas inclusiones. Se observan contactos netos entre la cromita encajante, el carbono amorfo y el diamante.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

A partir de las asociaciones minerales, texturas observadas y temperaturas de sellado de las fracturas de cromita, proponemos que los diamantes encontrados en las cromititas ofiolíticas Tehuitzingo no pudieron haberse formado en condiciones de ultra-alta presión en el manto. Las temperaturas obtenidas coinciden con las de la evolución retrógrada de la cromita durante la alteración y serpentinización de las peridotitas encajantes. Además, el C amorfo con porosidad sugiere la presencia de fluidos C-O-H. Por lo tanto, alternativamente a los modelos de ultra-alta presión proponemos un modelo en que los diamantes precipitan de forma metaestable a partir de la infiltración de fluidos C-O-H reducidos procedentes de las serpentinitas encajantes, durante los primeros estadios de alteración de las cromititas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2015-65824 y CGL2016-75679-P, concedidos por el Ministerio de Ciencia Innovación y Universidades (MICINN) a JAP y ASN, respectivamente, así como la beca FPI concedida a JFdP y el contrato Ramón y Cajal 2015-17596 concedido a JMGJ, ambos del MICINN de España.

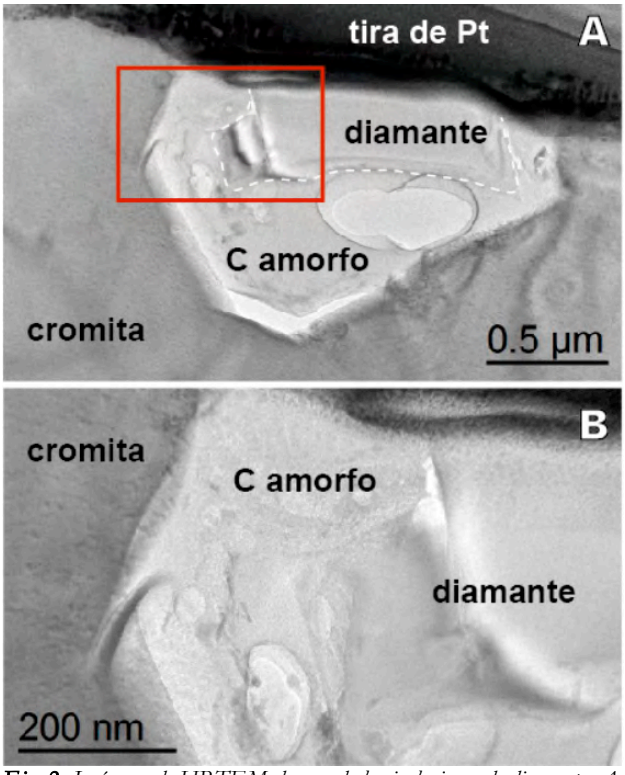


***Fig 2**. Imágenes de HRTEM de una de las inclusiones de diamante. A: inclusión general (modificado de Farré-de-Pablo et al., 2018). B: detalle de A (recuadro rojo).*

REFERENCIAS

Farré-de-Pablo, J., Proenza, J.A., González-Jiménez, J.A., Garcia-Casco, A., Colás, V., Roqué, J., Camprubí, A., Sánchez-Navas, A. (2018): A shallow origin for diamonds in ophiolitic chromitites. Geology, **47**: 75-78

Manuella, F.C. (2013): Can nanodiamonds grow in serpentinite-hosted hydrothermal systems?: A theoretical modelling study: Mineralogical Magazine, **77**, 3163–3174

McGowan, N.M., Griffin, W.L., González-Jiménez, J.M., Belousova, E., Afonso, J.C., Shi, R., McCammon, C.A., Pearson, N.J., O'Reilly, S.Y. (2015): Tibetan chromitites: Excavating the slab graveyard: Geology, **43**, 179–182

Ortega-Gutiérrez, F., Elías-Herrera, M., Reyes-Salas, M., Macías-Romo, C., López, R. (1999): Late Ordovician–Early Silurian continental collisional orogeny in southern Mexico and its bearing on Gondwana Laurentia connections: Geology, **27**, 719–722

Proenza, J.A., Ortega-Gutiérrez, F., Camprubí, A., Tritlla, J., Elías-Herrera, M., Reyes-Salas, M. (2004): Paleozoic serpentinite-enclosed chromitites from Tehuitzingo (Acatlán Complex, southern Mexico): A petrological and mineralogical study: Journal of South American Earth Sciences, **16**, 649–666

Yang, J., Meng, F., Xu, X., Robinson, P.T., Dilek, Y., Makeyev, A.B., Wirth, R., Wiedenbeck, M., Griffin, W.L., Cliff, J. (2015): Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals: Gondwana Research, **27**, 459–485

Indicios de oro en el Distrito Minero de Calabor: Área de Hermisende-La Tejera (Zamora)

Agustina Fernández-Fernández (1*), Rául Prieto Mazariegos(1), Susana Mª Timón Sánchez(2), Mª Candelas Moro Benito(1)

(1) Área de Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Geología. Universidad de Salamanca, Pza de los Caídos, s/n, 37008, Salamanca (España)
(2) Área de Recursos Minerales. Departamento de Investigación en Recursos Geológicos. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Unidad de Salamanca. Pza. de la Constitución, 1, 3º, 37001, Salamanca (España)
* corresponding author: aff@usal.es

Palabras Clave: Mineralización de W-As-Au, Distrito de Calabor, Zona Centroibérica | **Key Words:** W-As-Au mineralization, Calabor District, Central Iberian Zone.

INTRODUCCIÓN

Las mineralizaciones de W-As-Au estudiadas se localizan en el Área de Hermisende-La Tejera, en el NO de la provincia de Zamora (Fig. 1 A). Forman parte del distrito minero de Calabor, que fue explotado en los años 40 de manera importante, e intermitente hasta los 80, para la extracción de Sn de las venas de cuarzo, y explorado para W y Au (JCyL, 1986) (Fig. 1B). No obstante, los trabajos orientados a la caracterización de la actividad hidrotermal de este distrito son escasos (FEDER, 2002). En este trabajo se describen las características morfológicas, texturales, mineralógicas y geoquímicas de estas mineralizaciones con el objeto de establecer la asociación mineral y la distribución del oro.

LAS MINERALIZACIONES DE W-As-Au

Contexto Geológico

Geológicamente, la zona de estudio se sitúa en el flanco N del Sinclinal de Alcañices, en el NO de la Zona Centroibérica, dentro del Macizo Varisco, donde es frecuente la presencia de oro asociado a mineralizaciones de W-(Sn)-As (Burkhardt & García, 1985; González et al., 2000; Villar et al., 2001).
Los indicios estudiados, Cerro Longrés 1 y La Bismadre, consisten en venas de cuarzo mineralizadas que, en el primer caso, encajan en las pizarras andalucíticas de la Fm. Villaflor (Ordovícico medio), generadas por metamorfismo de contacto del Granito de Calabor, un leucogranito de dos micas de grano medio a grueso, en el cual encajan las venas mineralizadas del indicio de La Bismadre (Fig. 1B).

Morfología

En el indicio de Cerro Longrés 1, la mineralización se dispone mayoritariamente asociada a una vena principal, de dirección N 62ºE y buzamiento 85ºSE, de 5 a 10 m de longitud y con una potencia de unos 0,50 m, con algunas ramificaciones de 10 a 15 cm. Está constituida por cuarzo lechoso parcialmente fracturado y gossanizado, presentando ocasionalmente una silicificación hidrotermal en el contacto con las rocas encajantes.

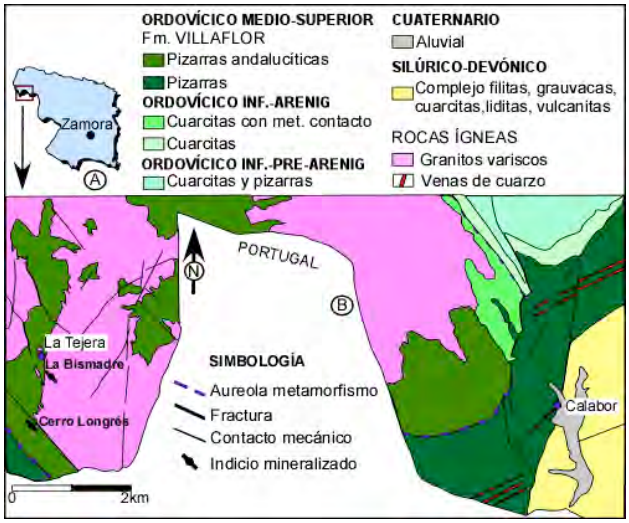


Fig 1. *Situación geográfica (A) y esquema geológico del Distrito de Calabor, con la situación de los indicios mineralizados (modificado de Fernández et al., 1982) (B).*

En el indicio de La Bismadre, la mineralización se encuentra asociada a un sistema filoniano intragranítico, con morfología tipo stockwork, con dos direcciones predominantes: una N160ºE, subvertical, y otra N50º-60ºE, con buzamiento moderado al NO (Fig. 2 A). Las venas de cuarzo presentan geometría lenticular, longitudes que van de 1 a 2 m y potencia variable, desde unos pocos cm (15 a 30 cm) a 1,5 m, siendo estas últimas muy poco frecuentes. El cuarzo aparece fracturado y oqueroso con abundantes óxidos de hierro rellenando las diaclasas y huecos. En las salbandas de las venas intragraníticas es frecuente la presencia de alteración

hidrotermal de tipo greisen de varios cm de espesor, con abundantes megacristales de moscovita y ortoclasa parcialmente caolinizada.

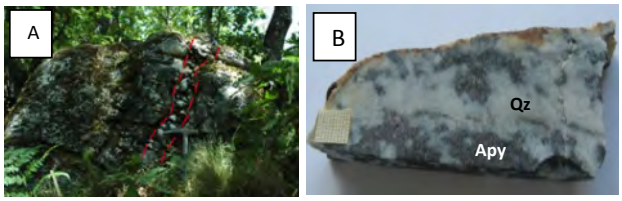


***Fig 2**. Vena de cuarzo mineralizada intragranítica en el indicio de La Bismadre (A) y detalle, en muestra de mano, de la vena cuarzo (Qz) con arsenopirita masiva (Apy) (B).*

Características mineralógicas y texturales

La mineralización de Cerro Longrés 1 está constituida por arsenopirita, alterada a escorodita, y pirita. En menor proporción presenta calcopirita, bornita, pirrotina, scheelita, bismutinita y bismuto y oro nativos. La arsenopirita se presenta en agregados de pequeños cristales euhedrales, o con textura masiva y muy brechificada. La pirita aparece asociada a la arsenopirita, rellenando microfracturas o en cristales euhedrales rodeándola. Ambos sulfuros presentan microinclusiones de pirrotina, calcopirita, bismutinita y bismuto y oro nativos (Fig. 3A).

La mineralización de La Bismadre está constituida fundamentalmente por arsenopirita alterada a escorodita y, en menor proporción, por pirita, scheelita y wolframita (Fig. 2B). Como minerales accesorios se han identificado calcopirita, bornita, pirrotina, galena, esfalerita, sulfosales de Bi-Pb-Ag y bismuto y oro nativos (Figs. 3B, C y D). Las características texturales de la arsenopirita y la pirita son muy similares a las de Cerro Longrés 1, con microinclusiones de calcopirita y galena, así como de bismutinita y bismuto y oro nativos.

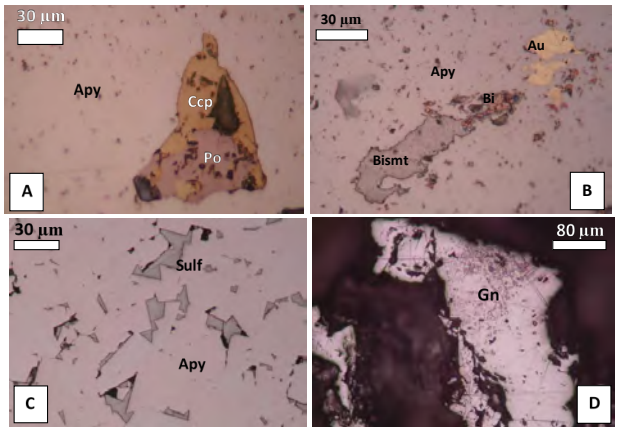


***Fig 3**. Microfotografías en LR y NP en las que se observa la arsenopirita (Apy) masiva con inclusiones irregulares de calcopirita (Ccp) y pirrotina (Po) (A) y de bismutinita (Bismt), bismuto (Bi) y oro nativo (Au) (B) y sulfosales de Bi-Pb-Ag (sulf) (C) y un cristal de galena (D).*

En ambos indicios, el oro nativo se muestra asociado al bismuto y a la bismutinita, en forma de microinclusiones tanto en la arsenopirita como en la pirita (Fig. 3B). También se presenta diseminado en el cuarzo que constituye la ganga de las venas mineralizadas.

Estudio geoquímico

El estudio geoquímico, realizado a partir de los análisis químicos de 9 muestras mineralizadas de Cerro Longrés 1 y 9 de La Bismadre (JCyL, 1986), refleja los altos contenidos en Au en ambos indicios, con valores de hasta 20 ppm y 6 ppm, respectivamente, siendo también elevados los contenidos en Sb, Bi y muy elevados en As. El Au presenta unos coeficientes de correlación altos y positivos con el As (>0,7) y el Bi (>0,9), siendo también altos entre estos dos elementos (>0,8).

CONCLUSIONES

Las características de las mineralizaciones de W-As-Au del área de Hermisende-La Tejera, descritas en este trabajo, son muy semejantes a las descritas por Groves et al. (1998) para los depósitos de oro orogénico, originados en sistemas hidrotermales, con control estructural y asociados a terrenos metamórficos.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el proyecto FEDER (1FD97-0235).

REFERENCIAS

Burkhardt, R. & García, A. (1985): Distribución de Au y Ag en filones de cuarzo mineralizados (W, Sn, sulfuros) del Oeste España. Cuad. Lab. Xeol. Laxe, **10**, 285-310.

FEDER (2002): Estudio geológico y metalogénico de las mineralizaciones hidrotermales de oro y metales asociados de Castilla y León (España).

Fernández, J., Gil, G., Piles, E., Peinado, M. (1982): Cartografía del Mapa Geológico de España a escala 1:50.000. Hoja 305 (Calabor). 1ª ed. IGME. Madrid.

González, F.J., Moro, M. C., Villar, P., Fernández, A. (2000): El Au en el campo filoniano de W-(Sn) de El Cabaco (Salamanca). Geotemas, **1-4**, 35-39.

Groves, D.I., Goldfarb, R.J., Gebre-Mariam, M., Hagemann, S.G., Robert, F. (1998): Orogenic gold deposits: a proposed classification in the context of their crystal distribution and relationship to other gold deposit types. Ore Geol. Rev., **13**, 7-27.

Junta de Castilla y León (1986). Estudio geológico-minero de la zona de Hermisende (Prov. de Zamora). Informe interno, 21.

Villar, P., Moro, M. C., Fernández, A., Fadón, O., Crespo, J.L., Cembranos, M.L. (2001): Caracterización y geotermometría isotópicas de las mineralizaciones de W-As-Au del Distrito de Barruecopardo (O de Salamanca). Bol. Soc. Esp. Mineralogía, **24-A**, 167-168.

Crecimiento Epitaxial de Celestina ($SrSO_4$) sobre Anhidrita ($CaSO_4$): El Efecto de las Impurezas

Pablo Forjanes (1*), José Manuel Astilleros (1,2), Lurdes Fernández Díaz (1,2)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)
(2) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), 28040, Madrid (España)
* corresponding author: pforjane@ucm.es

Palabras Clave: Celestina, Anhidrita, Epitaxia, Impurezas. | **Key Words:** Celestite, Anhydrite, Epitaxy, Impurites

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las reacciones de reemplazamiento mineral se producen por la necesidad de los minerales de adaptarse a unas condiciones fisicoquímicas diferentes a las existentes en el momento de su formación. Cuando estas reacciones tienen lugar en las condiciones de presión y temperatura que dominan en la superficie terrestre, es imprescindible la presencia de una fase fluida que permita su desarrollo a través de procesos de disolución-cristalización (Putnis, 2009). Este mecanismo garantiza una cinética mucho más rápida que la que resultaría si la reacción se produjera en estado sólido. Existen varios factores que condicionan la viabilidad de las reacciones de disolución-cristalización. Entre los principales se encuentran el cambio de volumen molar asociado al reemplazamiento y la diferencia de solubilidad entre la fase primaria y secundaria. Además, la existencia de relaciones epitaxiales entre las fases reemplazante y reemplazada es otro factor que puede afectar significativamente a la velocidad de avance de la reacción de disolución-cristalización. Un ejemplo es el de la interacción de disoluciones acuosas ricas en Cd con los polimorfos del $CaCO_3$ aragonito y calcita. Mientras esta interacción conduce a un reemplazamiento completo del aragonito por otavita ($CdCO_3$), la existencia de relaciones epitaxiales entre otavita y calcita, que tienen estructuras isomorfas, previene que el reemplazamiento avance más allá de una capa nanométrica. Esta capa está formada por otavita casi pura y su formación pasiva la superficie de la calcita de forma inmediata (Pérez-Garrido et al., 2007; Prieto et al. 2003). Ejemplos similares ponen de manifiesto la relevancia del estudio de las relaciones epitaxiales en los fenómenos de reemplazamiento mineral.

En este trabajo se analizan y discuten las relaciones epitaxiales existentes entre anhidrita ($CaSO_4$) y celestina ($SrSO_4$). La interacción de anhidrita y yeso con soluciones acuosas ricas en Sr es el proceso genético que se acepta para la formación de los grandes yacimientos de celestina asociados a rocas sedimentarias (Hanor, 2004). En este trabajo se busca conocer el funcionamiento de la reacción de reemplazamiento de anhidrita por celestina y el rol que juegan las posibles relaciones epitaxiales entre ambas fases en el mismo.

EXPERIMENTAL

Se llevaron a cabo experimentos de interacción de cristales de anhidrita con disoluciones acuosas ricas en Sr. Los cristales de anhidrita (Naica, México), se exfoliaron paralelamente a las caras (010), (100) y (001) y se introdujeron en un reactor de polietileno que contenía 1,2 ml de una disolución de $SrCl_2$ (1.000, 10.000 y 50.000 ppm). Los reactores se cerraron e introdujeron en una cámara térmica, manteniéndose a temperatura constante (25 ± 1ºC) durante tiempos que variaron entre 1 hora y 15 días. Una vez concluidos los experimentos, se recuperaron los cristales, se lavaron cuidadosamente y, tras secarse durante 24 horas a 45ºC, se estudiaron mediante difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD) y microscopía electrónica (SEM). El microscopio estaba equipado con un espectrómetro EDX que permitió estimar la composición cualitativa de las fases secundarias formadas durante la interacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La interacción de anhidrita con disoluciones ricas en Sr conduce a la disolución de la anhidrita y a la precipitación simultánea de cristales orientados con respecto al sustrato. Los análisis EDX y GIXRD muestran que estos cristales corresponden a celestina que incorpora cantidades apreciables de Ca. Los cristales de celestina muestran un hábito dominado por las formas {210}, {001} y {101}. La relación epitaxial entre la celestina y la anhidrita es evidente en las caras (001) y (100) de la anhidrita, donde se observa un paralelismo entre estas superficies y los planos (001) y (210) de la celestina, respectivamente (Fig. 1a). La existencia de epitaxia entre la anhidrita y la celestina, al contrario de lo que sucedía en el reemplazamiento de calcita por otavita, no bloquea el reemplazamiento, que avanza de forma lineal. Esto se debe a que el tipo de epitaxia involucrada es diferente en ambos casos. Mientras la epitaxia entre calcita y otavita es de tipo Frank van-der Merwe y permite el desarrollo de una capa continua que cubre el sustrato, aislándolo de la solución acuosa, en el reemplazamiento de anhidrita por celestina la epitaxia es de tipo Volmer-Weber. Este tipo de epitaxia se caracteriza por la formación de núcleos tridimensionales.

Aunque el crecimiento de estos núcleos también conduce, como consecuencia de su coalescencia, a la formación de una capa, ésta acumula una porosidad intrínseca a su propio origen, que garantiza el contacto entre el fluido rico en Sr y la anhidrita primaria. En este caso, la epitaxia puede ralentizar el avance del reemplazamiento, pero no lo detiene por completo.

La evolución morfológica que muestran los cristales de celestina contribuye a incrementar la porosidad de la capa que resulta de su coalescencia. Los cristales de celestina muestran inicialmente hábito prismático, pero se cuartean progresivamente para dar lugar a agregados de individuos cristalinos organizados primero en forma de abanico y, posteriormente, de gavilla (Fig. 1b). La coalescencia de estos agregados es imperfecta y deja numerosos huecos que garantizan el acceso de la disolución acuosa a la interfase entre anhidrita y celestina. El cuarteamiento de los cristales de celestina se inicia antes en el extremo en contacto directo con el sustrato de anhidrita, lo que se interpreta como un efecto de la incorporación de Ca en la estructura de la celestina. Esta incorporación es significativa, de acuerdo con los análisis de EDX, y probablemente tiene lugar en las posiciones del Sr en la estructura de la celestina. Aunque existe una similitud entre los radios iónicos del Ca (1.18Å) y del Sr (1.31Å), su diferencia de tamaño implica que esta sustitución introducirá tensión en la red cristalina de la celestina. Esta tensión se puede relajar a través de la formación de dislocaciones organizadas en bordes de bajo ángulo. Las dislocaciones se distribuyen según un espaciado regular a lo largo de los bordes, con las regiones coherentes en las subunidades contiguas entre dislocación y dislocación. Esta coherencia se puede perder si el ángulo del borde que separa estas subunidades se incrementa, lo que ocurre cuando disminuye el espaciado entre dislocaciones (Hull & Bacon, 2011). En el caso que nos ocupa, un incremento en la concentración de Ca^{2+} en la celestina que resulte en un aumento del número de dislocaciones presentes en el cristal y, por tanto, en un menor especiado entre las mismas a lo largo de los bordes entre subunidades cristalinas permite explicar el crecimiento progresivamente más cuarteado de estos cristales y su evolución a agregados cristalinos. Tanto la concentración de Ca^{2+} como la sobresaturación de la disolución acuosa con respecto a celestina en los momentos iniciales de la reacción de disolución-cristalización serán más elevadas en la región de la disolución acuosa en contacto directo con la superficie del cristal de anhidrita. En un sistema sin agitación, está situación se mantendrá en el tiempo y se puede esperar que la cantidad de Ca^{2+} que se incorpore en zonas distintas de los cristales de celestina sea ligeramente diferente, según su proximidad de estas zonas a la superficie del cristal de anhidrita. Esta diferente incorporación de Ca^{2+} puede explicar que el crecimiento cuarteado se inicie antes en el extremo de los cristales de celestina en contacto directo con la superficie del sustrato.

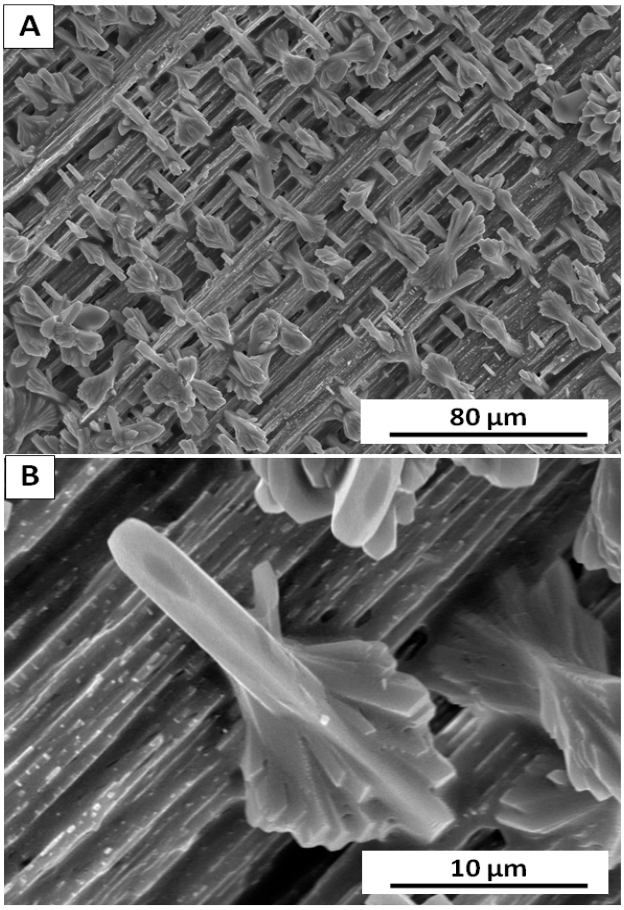


***Fig 1**. (a) Cristales de celestina creciendo orientados en el sustrato (001) de la anhidrita. (b) Formación de cristales en gavilla como consecuencia del desarrollo de fenómenos de crecimiento cuarteado por la incorporación de Ca en la estructura de la celestina. Este fenómeno se inicia antes en la región del cristal de celestina en contacto directo con el sustrato.*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía a través del proyecto CGL2016-77138-C2-1-P. La caracterización de las muestras se ha realizado en el CNME y en el CAI de DRX de la UCM. Pablo Forjanes agradece la financiación recibida a través de un contrato predoctoral del Ministerio de Ciencia (FPU17/01689).

REFERENCIAS

Hanor, J. S. (2004). A model for the origin of large carbonate-and evaporite-hosted celestine (SrSO4) deposits. *Journal of Sedimentary Research*, **74**, 168-175.

Hull, D., & Bacon, D. J. (2011). Introduction to dislocations. Butterworth-Heinemann, 5th Edition.

Pérez-Garrido, C., Fernández-Díaz, L., Pina, C. M., & Prieto, M. (2007). In situ AFM observations of the interaction between calcite (10$\bar{4}$) surfaces and Cd-bearing aqueous solutions. *Surface Science*, **601**, 5499-5509.

Putnis, A. (2009). Mineral replacement reactions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **70**, 87-124.

Prieto, M., Cubillas, P., & Fernández-Gonzalez, Á. (2003). Uptake of dissolved Cd by biogenic and abiogenic aragonite: a comparison with sorption onto calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 3859-3869.

Agregados flotantes en la "Costa del Sol": estudio de su naturaleza mineralógica

Francisco Franco Duro[(1*)], Laura Pardo Canales[(1)], Juan Antonio Cecilia [(1)], Marta Domínguez-Maqueda[(2)], Miguel Ángel Moriñigo[(2)], Elena Bañares-España[(3)], Antonio Flores- Moya[(3)]

(1) Departament of Inorganic Chemistry, University of Málaga, Boulevar Luis Pasteur, 31, 29071, Málaga, Spain.
(2) Departament of Microbiology, University of Málaga, Boulevar Luis Pasteur, 31, 29071, Málaga, Spain.
(3) Departament of Vegetal Biology, University of Málaga, Boulevar Luis Pasteur, 31, 29071, Málaga, Spain
* corresponding author: ffranco@uma.es

Palabras Clave: Agregados flotantes; Diversidad mineralógica; Difracción de rayos X; Microscopía electrónica de barrido. | **Key Words:** Floating aggregates; Mineralogical diversity; X-ray diffraction; Scanning electron microscopy

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la población y las empresas malagueñas que centran su actividad en el sector turístico vienen demandando que el mayor activo de la provincia de Málaga, sus playas, tengan una calidad adecuada capaz de competir con las playas de otros países cercanos. Un indicador claro de la calidad actual de las playas de la Costa del Sol lo muestra el número de banderas azules. En el pasado verano (2018) ondearon 24 banderas azules a lo largo de todo el litoral de la provincia de Málaga.
No obstante, existe la necesidad de mantener y mejorar la calidad de nuestras playas a lo largo del tiempo para que la industria que crece a lo largo de todo el litoral se haga sostenible. Una de las mayores preocupaciones del usuario de las playas de la Costa del Sol es la calidad de las aguas de baño. Esta preocupación se incrementa cuando se observan manchas o espumas difíciles de identificar flotando en las aguas de baño más cercanas a la orilla. Estas manchas o espumas han sido denominadas por los malagueños "natas" y han sido relacionadas por la población con un agua de baño de mala calidad.

METODOLOGÍA

Las muestras fueron analizadas mediante Difracción de Rayos X, se analizó la muestra global en polvo desorientado, y la fracción menor de 2 micras. La determinación semicuantitativa de las fases minerales presentes en la muestra global se ha llevado a cabo usando el software High Score Plus de PANalytical con la base de datos PDF (JCPDS-ICDD). Usando los Factores de Intensidad de Minerales (MIF) (Islam y Lotse, 1986; Srodon et al., 2001; Kahle et al., 2002). El área del pico a 10 Å se utilizó para determinar el porcentaje de illita; el del pico a 7 Å para determinar la cantidad total de clorita + caolinita, y posteriormente, la proporción relativa de estos dos minerales se determinó usando las áreas de los picos a 3.54 y 3.58 Å, respectivamente). Con estas estimaciones semicuantitativas se pre- tendió establecer la evolución de las proporciones relativas a lo largo de los diferentes depósitos.
Posteriormente, La morfología de las partículas de los minerales como de los materiales obtenidos se estudiaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un JEOL SM-6490 LV que dispone de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX). Las muestras para la observación SEM fueron previamente recubiertas de oro (10 nm de espesor), a fin de lograr una buena conductividad y evitar la carga superficial.
También sometemos la muestra a un analizador térmico de Mettler Toledo, modelo TGA/DSC 1 capaz de medir simultáneamente valores TG y DSC de muestras de hasta 10 µg.. Los ensayos se pueden realizar en aire, O_2 y N_2 y en crisoles de Pt y alúmina de 40 y 70 µl.. La velocidad de escaneo es de 2-60 uma/s, dependiendo del tipo de escaneo que se realice. El vacío, con una presión de trabajo en el orden de 10-6 mbares, se alcanza mediante una bomba de membrana y una turbo. El ensayo se realizó en crisoles de alúmina de 70 µl en el intervalo de temperaturas 30-1100 ºC, con un flujo de aire de 50 ml/min, una velocidad de calentamiento de 10 ºC/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hasta la fecha se han recogido 80 muestras de agregados flotantes repartidos por el litoral malagueño comprendido entre Manilva y Nerja.



Fig 1 *Fotografía de un agregados flotantes de naturaleza espumosa recogida en Benalmádena.(Derecha). Muestras recogidas de agregados flotantes de aspecto espumoso y aceitoso e imágenes del polvo residual que queda tras la evaporación del agua a temperatura ambiente. (Izquierda).*

Después de centrifugar la muestra, hasta quedarnos con una pequeña fracción de polvo, este se somete a Difracción de Rayos X

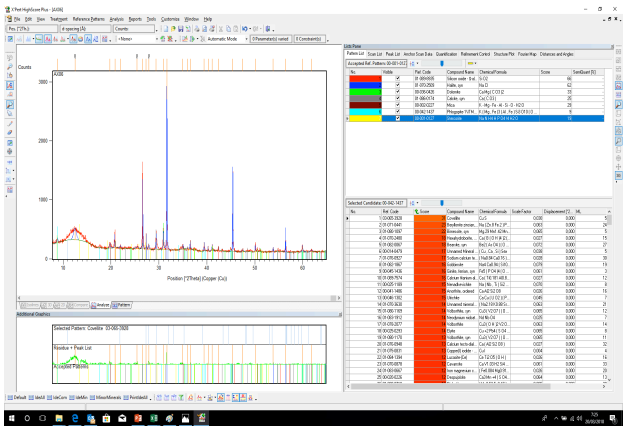


Fig 2 *Analisis mediante Difracción de rayos X de la muestra AX06.*

	Mica	Caolinita	Cuarzo	Calcita	Dolomita	Sales:	NaCl	$CaSO_4·(H_2O)_2$	$CaSO_4$	$MgSO_4(H_2O)_6$
AX01	35	0	7	5	2		46	3	2	-
AX02	22	0	7	2	23		42	3	1	-
AX03	71	0	4	1	1		18	2	3	-
AX04	24	10	8	4	0		42	7	4	-
AX05	17	6	6	2	0		62	7	0	-
AX06	16	15	17	8	8		25	9	3	-
AX07	12	4	8	2	5		54	12	2	-
AX08	15	9	13	2	6		44	8	2	-
AX09	16	7	16	5	3		39	5	1	7
AX10	9	12	9	5	1		42	7	3	11
AX11	8	0	10	5	1		62	4	-	11

A modo de muestra, se presenta en la ***Tabla 1*** *las proporciones relativas de los minerales presentes en las muestras de agregados flotantes recogidos en a Axarquía. Todos estos minerales son inocuos para la salud por lo que no presentan ningún riesgo para la salud de los bañistas ni para el ecosistema marino del litoral de la provincia de Málaga.*

Porcentajes Materia mineral / Materia orgánica:
Los estudios realizados mediante analizador térmico de Mettler Toledo, del polvo residual de las 80 muestras analizadas, hasta la fecha, se comprueba que en el 95 % de las muestras están formadas fundamentalmente materia mineral (90 %) y por menores cantidades de microalgas. Sólo el 5% de las muestras recogidas tuvieron un porcentaje de microalgas comprendido entre un 30 y el 50% del peso de la muestra.

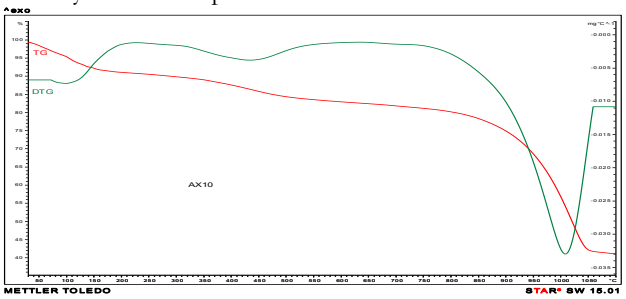


Fig 3 *Análisis mediante TG y DSG de la muestra AX10.*

El análisis mediante microscopía electrónica, nos revela el contenido mineral de los agregados flotantes tienen un tamaño de partícula que impide que podamos ver a simple vista o que lo podamos estudiar mediante un microscopio óptico. Sin embargo, estudiados con microscopios electrónicos, podemos observar las morfologías laminares clásicas de los minerales de la arcilla, junto a otras características del cuarzo, calcita y dolomita.

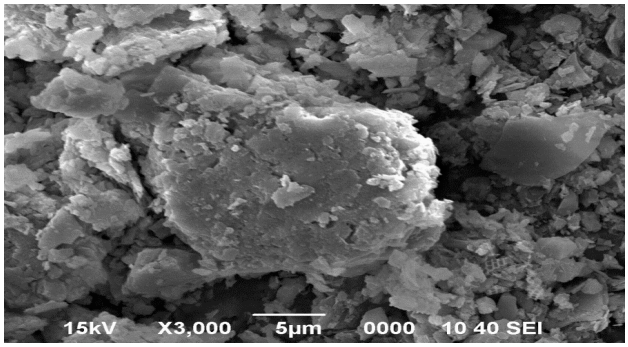


Fig 4 *Imagen obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido de las muestras AX03.*

CONCLUSIONES

Es importante reseñar que la aparición de estos agregados flotantes no tienen un carácter estacional. Se han encontrado agregados flotantes de identica naturaleza a lo largo de todos los meses del año.

Mucho se ha hablado del origen de las natas sin conocer exactamente la naturaleza de las mismas. En este estudio se ha podido determinar que una gran proporción de ellas (95%) están formadas fundamentalmente por materia mineral. En estos casos se ha podido comprobar que la interacción de las olas y los sedimentos de las playas explican el mecanismo de formación de estos agregados flotantes.

El análisis mediante Difracción de Rayos X muestra que el residuo sólido está fundamentalmente compuesto por minerales de la arcilla como mica y caolinita, otros minerales detríticos como cuarzo, calcita y dolomita, junto con otros minerales evaporíticos que precipitan conforme el agua salina del agregado flotante se va evaporando.

REFERENCIAS

Islam, A.K.M.E., Lotse, E.G. (1986): Quantitative mineralogical analysis of some Bangladesh soils with X-ray, ion exchange and selective dissolution techniques. Clay Miner., **21**, 31-42. DOI: 10.1180/claymin.1986.021.1.03.

Kahle, M., Kleber, M., Jahn, R. (2002): Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils. Geoderma, **109**, 191-205. DOI: 10.1016/S0016-7061(02)00175-1

Srodon, J., Drits, V.A., McCarty, D.K., Hsieh, J.C.C., Eberl, D.D. (2001): Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. Clays Clay Miner., **49**, 514-528. DOI: 10.1346/CCMN.2001.0490604.

Datación U-Pb de columbita-tantalita mediante LA-Q-ICP-MS. Ejemplo: granito/aplopegmatitas de Tres Arroyos (Zona Centro-Ibérica)

Sonia García de Madinabeitia (1), Idoia Garate-Olave (1), Encarnación Roda-Robles (1), Pedro Pablo Gil-Crespo (1), José Ignacio Gil Ibarguchi (1,2*)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940 Leioa (España)
(2) Servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica-SGIker, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940 Leioa (España)
* corresponding author: josei.gil@ehu.es

Palabras Clave: Columbita-Tantalita, Ablación Láser, Q-ICP-MS, Granito/Pegmatita. | **Key Words:** Columbite-Tantalite, Laser Ablation, Q-ICP-MS, Granite/Pegmatite.

INTRODUCCIÓN

La datación de minerales del grupo de la columbita-tantalita $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$ presenta un indudable interés tanto científico como económico. Dado su contenido de uranio en el rango ‰ y bajos contenidos de Pb común, en principio el método U-Pb debería permitir la datación de estos minerales con una precisión y exactitud razonables. Sin embargo, estos minerales a menudo presentan características problemáticas (en particular inclusiones de otras fases) para su análisis mediante espectrometría de masas por ionización térmica y dilución isotópica (ID-TIMS). Esto se traduce en la obtención de edades difícilmente interpretables, discordancias inversas, dispersión de resultados, etc. La alternativa consiste en la datación *in situ* que permite evitar hasta cierto punto las perturbaciones debidas a inclusiones, alteraciones, etc. Para ello se utilizan equipos de ablación láser (LA) acoplados a espectrómetros con fuente de plasma (ICP-MS) o bien equipos del tipo microsonda iónica (SIMS). La disponibilidad de estos últimos es limitada y los problemas inherentes al método han sido recientemente revisados por Legros et al. (2019) quienes han subrayado la necesidad de utilizar patrones de la misma naturaleza para obtener dataciones fiables. En cuanto a las dataciones mediante LA e ICP-MS, se han realizado análisis tanto con espectrómetros de sector magnético, de tipo simple o multicolección, incluyendo en algún caso columbitas procedentes del Macizo Ibérico (e.g., Van Lichtervelde et al., 2017), como con equipos cuadrupolares (e.g., Che et al., 2015), habiéndose demostrado que el uso de patrones de la misma naturaleza no constituye un requisito indispensable. En este trabajo se describe el método puesto a punto en el Servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica-SGIker de la Universidad del País Vasco UPV/EHU para la realización de dataciones U-Pb en columbita-tantalita mediante LA e ICP-MS cuadrupolar y su aplicación a ferro-columbitas del campo aplopegmatítico de Tres Arroyos, tanto en lámina delgada como en probetas metalográficas.

Los cuerpos aplopegmatíticos mineralizados de Tres Arroyos se encuentran al SO del sector más oriental del batolito de Nisa-Alburquerque, en el límite entre las zonas Centro-ibérica y Ossa-Morena del Macizo Ibérico. Las dataciones previas Rb-Sr y K-Ar han dado edades entre 286 y 312 Ma para el batolito mientras que las más recientes de circones (SHRIMP U-Pb) oscilan entre 307 ± 4 y 309 ± 5 Ma (Solá et al., 2009). En base a sus características petrográficas y geoquímicas se han distinguido tres tipos de cuerpos aplopegmatíticos (cf. Garate-Olave, 2018) en todos los cuales aparecen como accesorios minerales del grupo de la columbita. Los cristales de Fe-columbita estudiados son tabulares y de pequeño tamaño (< 1 mm), anhedrales a subhedrales, con zonado concéntrico y frecuentes golfos de corrosión. Localmente presentan zonas irregulares relacionadas posiblemente con cambios subsolidus de la composición química (cf. Garate-Olave, 2018).

ANÁLISIS, RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los análisis se han realizado acoplando un equipo de ablación láser (New Wave Nd:YAG 213 nm) a un ICP-MS cuadrupolar (iCAP Qc, Thermo Scientific). Los análisis se han obtenido realizando puntos de 55 μm de diámetro nominal tanto sobre los patrones empleados para la corrección de la fraccionación (circón GJ-1, Jackson et al., 2004) como sobre las muestras. Para el tratamiento de los resultados se ha empleado el programa Iolite v. 3.32 (Paton et al., 2011).

Para la datación se han seleccionado dos muestras de columbita de tamaño suficiente para el análisis, pertenecientes a los grupos de pegmatitas estériles e intermedias. Se han realizado 17 análisis de U-Pb sobre diferentes granos de columbitas (Fig. 1) observándose una cantidad variable de Pb común. La regresión para los datos obtenidos define una edad de 305 ± 9 Ma. La existencia de alineación permite aplicar la corrección ^{207}Pb (cf. Chew et al., 2014) lo que mejora el grado de concordancia pero produce una dispersión excesiva de los resultados (Fig. 1; 275 a 372 Ma). Descartando los resultados que sin corrección presenten una discordancia < 10 % , la edad corregida promedio de 301 ± 10 Ma (n=8) no mejora el resultado de la regresión sin corregir.

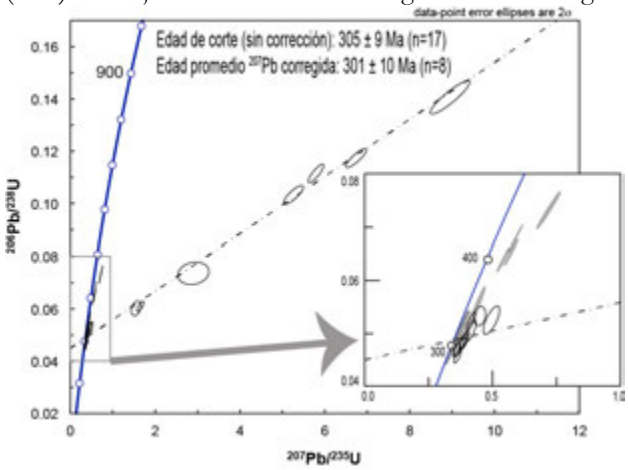


***Fig 1**. Resultados obtenidos del análisis de U-Pb en columbitas mediante LA-Q-ICP-MS. Elipses grises rellenas: resultados corregidos para la contribución del Pb comun. Elipses vacías: resultados sin corregir.*

En conclusión, la aplicación del método descrito a la datación U-Pb de cristales de columbita-tantalita en aplopegmatitas de Tres Arroyos permite obtener una edad de 305 ± 9 Ma (Fig. 1), en el rango de las obtenidas previamente para circones del monzogranito de Nisa-Alburquerque (307 ± 4 Ma, Solá et al., 2009). La edad obtenida es asimismo coherente con los datos geocronológicos para aplopegmatitas de la Zona Centro Ibérica e incluso con la existencia de un posible diacronismo de norte a sur dentro de dicha Zona (cf., Melleton et al., 2014; Roda-Robles et al., 2018). Todo ello confirma la viabilidad de la utilización de la metodología implementada de ablación láser y Q-ICP-MS para la datación de columbita-tantalita, con resultados adecuados y comparables tanto aplicando las correcciones inherentes a la presencia de Pb común, uno de los principales hándicaps del análisis de este tipo de minerales, como mediante la regresión definida por los diferentes análisis realizados.

AGRADECIMIENTOS

El apoyo técnico y humano de los SGIker (UPV/EHU/FEDER, EU), y la financiación del Ministerio Español de Economía y Competitividad (proyecto CGL2015-63530-P), y la Universidad del País Vasco UPV/EHU (Grupo Consolidado GIU15/05).

REFERENCIAS

Chew, D.M., Petrus, J.A., Kamber, B.S. (2014): U-Pb LA-ICPMS dating using accessory mineral standards with variable common Pb. Chem. Geol. 363, 185–199. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2013.11.006

Che, X. D., Wu, F. Y., Wang, R. C., Gerdes, A., Ji, W. Q., Zhao, Z. H., Yang, J. H., Zhu, Z. Y. (2015): In situ U–Pb isotopic dating of columbite–tantalite by LA–ICP–MS. Ore Geology Reviews, **65**, 4, 979-989. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2014.07.008.

Garate-Olave, I. (2018) Petrography, mineralogy and origin of the rare element granitic aplopegmatites from Tres Arroyos (Badajoz, Spain). PhD Thesis, Universidad del País Vasco UPV/EHU. 309 pp.

Jackson, S.E., Pearson, N.J., Griffin, W.L., Belousova, E.A. (2004): The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. Chem. Geol. **211**, 47–69. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2004.06.017

Legros, H., Mercadier, J., Villeneuve, J., Romer, R. L., Deloule, E., Van Lichtervelde, M., Dewaele, S., Lach, P., Che, X. D., Wang, R. H., Zhu, Z. Y., Gloaguen, E., Melleton, J. (2019): U-Pb isotopic dating of columbite-tantalite minerals: Development of reference materials and in situ applications by ion microprobe. Chemical Geology, **512**, 69-84. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2019.03.001

Melleton, J., Gloaguen, E., Frei, D. (2014): Polyphased rare-element magmatism during late orogenic evolution: geochronological constraints from the NW Variscan Iberia. 21 st meeting of the International Mineralogical Association, Sep 2014, Johannesburg, South Africa. pp.288.

Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J., Hergt, J. (2011): Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. J. Anal. At. Spectrom. **26**, 2508–2518. DOI: 10.1039/c1ja10172b.

Roda-Robles, E., Villaseca, C., Pesquera, A., Gil-Crespo, P.P., Vieira, R., Lima, A. and Garate- Olave, I. (2018): Petrogenetic relationships between Variscan granitoids and Li-(F-P)-rich aplite-pegmatites in the Central Iberian Zone: Geological and geochemical constraints and implications for other regions from the European Variscides. Ore Geology Reviews, **95**, 408-430.

Solá, A.R., Williams, I.S., Neiva, A.M.R., Ribeiro, M.L. (2009): U–Th–Pb SHRIMP ages and oxygen isotope composition of zircon from two contrasting late Variscan granitoids, Nisa- Albuquerque batholith, SW Iberian Massif: Petrologic and regional implications. Lithos **111** (3-4), 156-167. DOI:10.1016/j.lithos.2009.03.045

Van Lichtervelde, M. Grand'Homme, A., de Saint-Blanquat, M., Olivier, P., Gerdes, A., Paquette, J. L., Melgarejo, J.C., Druguet, E., Alfonso. P. (2017): U-Pb geochronology on zircon and columbite-group minerals of the Cap de Creus pegmatites, NE Spain. Miner. Petrol., **111**, 1-21. DOI 10.1007/s00710-016-0455-1

Olivino excepcionalemente enriquecido en Ni en las cromititas ofiolíticas de Loma Las Cabirmas, República Dominicana

Antonio Garcia-Casco (1,2*), Júlia Farré-de-Pablo (3), Joaquín A. Proenza (3), José María González-Jiménez (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18002, Granada (España)
(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), 18100, Armilla, Granada (España)
(3) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)
* corresponding author: acasco@ugr.es

Palabras Clave: Olivino rico en Ni, Cromitita, Ofiolita. | **Key Words:** Ni-rich olivine, chromitite, Ophiolite.

INTRODUCCIÓN

El Ni es un elemento abundante en el núcleo y manto terrestres. En la litosfera, es un constituyente fundamental de yacimientos de Ni-Cu, en los cuales se encuentra principalmente en forma de sulfuros (pentlandita), y se encuentra en concentraciones apreciables en olivino de basaltos/andesitas, picritas, komatiitas y peridotitas. El contenido de Ni en el olivino está controlado por la composición del fundido parental y el correspondiente coeficiente de partición olivino-líquido, que a su vez depende de la composición del sistema, la presión y la temperatura (Li y Ripley, 2010). Las concentraciones de NiO en olivino de basaltos varían entre 0.1 y 0.6 wt.% (Sobolev et al., 2007). Sin embargo, existen ejemplos en los cuales el olivino y piroxenos cogenéticos presentan contenidos mucho más elevados, de acuerdo con las propiedades de la solución sólida olivino Mg-Fe-Ni. En todos estos casos, sin embargo, la asociación mineral contiene sulfuros de Ni, como por ejemplo en xenolitos de peridotitas mantélicas del volcán de Avacha del arco de Kamchatka donde los olivineos contienen hasta 5.3 wt.% NiO, Ishimaru y Arai, 2008) y las mineralizaciones de sulfuros Ni–Cu–(PGE) encajadas en la intrusión ultramáfica de Kevitsa (Finlandia, hasta 1.8 wt.% NiO, Yang et al., 2013).

En este trabajo presentamos un ejemplo de olivino excepcionalmente enriquecido en Ni en cromititas ofiolíticas de Loma Las Cabirmas, en República Dominicana. Este es el primer ejemplo de olivino extremadamente rico en Ni en rocas mantélicas ofiolíticas y que no coexiste con sulfuros de Ni.

CONTEXTO GEOLÓGICO

El cuerpo de cromititas de Loma Las Cabirmas se encuentra encajado en la peridotita de Loma Caribe, en República Dominicana. Esta peridotita es parte de un cinturón ofiolítico Mesozoico, con orientación NW–SE y 95 km de largo y 4–5 km de ancho, que se extiende por la Cordillera Central. Aparentemente, su emplazamiento tuvo lugar durante el Aptiense como resultado de la colisión del plateau oceánico (terreno Duarte) con el arco de islas del Caribe (Draper et al., 1996; Lewis et al., 2002). El cinturón está formado por harzburgitas, lherzolitas y en menor proporción pequeños cuerpos de dunita (<10 m), con grado variable de serpentinización (de 40% a 90%; Marchesi et al., 2016). Numerosos cuerpos de cromitita masiva se distribuyen por todo el cinturón. En Loma Las Cabirmas consisten en lentes de cromitita masiva de <10 m de largo caracterizadas por su elevado contenido en PGE (hasta 6.5 ppm). Además, contienen nódulos silicatados de hasta 4 cm de diámetro, con formas alargadas, redondeadas e irregulares.

RESULTADOS

Los nódulos de silicatos de las cromititas de Loma Las Cabirmas están generalmente alterados, preservándose su composición de ortopiroxenita olivínica con ~70% de ortopiroxeno, ~30% de olivino y Cr-espinela accesoria (<1%) en algunos núcleos. Los granos de olivino (hasta 3 mm de diámetro) se localizan preferentemente en la parte central del nódulo y contienen inclusiones de hasta 3 μm largo de aleaciones Fe-(Ni) asociadas con magnetita, y son cortados por venas tardías de serpentina que contienen numerosos granos de Ni_3Fe (awaruita, alrededor de 1 μm). El contacto entre el nódulo y la cromitita es irregular, y parece sugerir un reemplazamiento del ortopiroxeno magmático por cromita. Los granos de ortopiroxeno (hasta 3 mm), no obstante, presentan una alteración tardía de baja temperatura a tremolita-actinolita (0.35-0.60 wt% NiO) en sus bordes y planos de exfoliación, y están completamente bastitizados en el contacto con la cromitita.

El olivino de los nódulos está excepcionalmente enriquecido en Mg (Fo = 100 x Mg/[Mg + Fe^{2+}] = 93–94) y en NiO (1.79–2.04 wt.%). La composición de los granos es muy homogénea, sin variaciones composicionales sistemáticas del borde al centro o asociadas a las venas de serpentina que los cortan. Estos contenidos en NiO se alejan de las composiciones observadas en olivino de rocas ígneas máficas-ultramáficas a nivel global y se asemeja al olivino muy rico en NiO descrito por Ishimaru y Arai (2008; Fig. 1). El ortopiroxeno es magnesiano (Ens = 91.92–93.65) y también presenta contenidos elevados en NiO (0.32–0.46 wt.%), al igual que la espinela accesoria (0.20-0.52 wt.% NiO; Cr# 0.78-0.82).

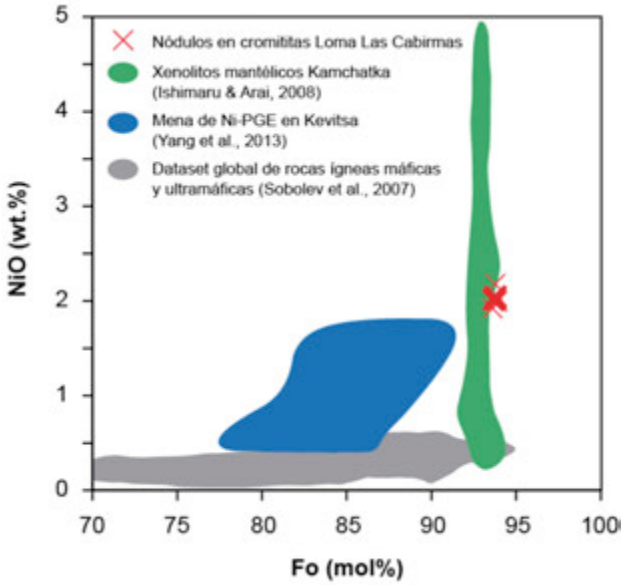


***Fig 1**. Composición del olivino de los nódulos de Loma Las Cabirmas comparado con olivinos de otros contextos.*

CONSIDERACIONES FINALES

El elevado contenido en Ni del olivino de nódulos de ortopiroxenita olivínica de las cromititas de Loma Las Cabirmas podría ser el resultado de varios procesos. Por un lado, se descarta una relación con metasomatismo de ortopiroxenitas olivínicas preexistentes, ya que éste proceso da lugar solo a un ligero enriquecimiento en NiO en el olivino (< 0.5 wt.%) y el ortopiroxeno asociado (<0.1 wt.%; Kelemen et al., 1998). También se descarta la presencia de nano/micro-inclusiones de fases ricas en Ni (aleaciones, sulfuros) dentro del olivino que hayan condicionado la composición obtenida por microscopía electrónica, ya que la distribución del Ni observada en mapas de RX es homogénea, contrariamente a lo esperable, y las fórmulas estructurales calculadas no están distorsionadas por esta causa. Por otro lado, la difusión del Ni procedente de inclusiones de sulfuros/aleaciones de Ni (Ishimaru y Arai, 2008) tampoco parece posible en este caso, ya que no se observa una concentración preferente del Ni (y/o Fe) en las zonas del olivino adyacentes a las inclusiones de aleaciones de Fe(Ni). Por todo lo anterior, creemos que las altas cantidades de Ni observadas en olivino y ortopiroxeno son primarias y consecuencia de cristalización a partir de un fundido silicatado anómalamente rico en Ni. El origen de este líquido es desconocido. Aunque especulamos que el líquido basáltico se habría enriquecido por asimilación de niveles ricos en Ni pre-existentes en el manto sub-ofiolítico durante su generación o ascenso. Sin embargo, la naturaleza y origen de estos niveles es un enigma ya que, en ningún caso, parece conllevar la presencia de sulfuros de Ni, fases más que esperables en niveles ricos en Ni del manto, sino de aleaciones de Ni, algo no tan esperable.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2015-65824, concedido por el Ministerio de Ciencia Innovación y Universidades (MICINN) a JAP, así como la beca FPI concedida a JFdP y el contrato Ramón y Cajal 2015-17596 concedido a JMGJ, ambos del MICINN de España.

REFERENCIAS

Draper, G., Gutiérrez, G., Lewis, J.F. (1996): Thrust emplacement of the Hispaniola peridotite belt: orogenic expression of the mid-Cretaceous Caribbean arc polarity reversal? Geology, **24**:1143-1146

Ishimaru, S., Arai, S. (2008): Nickel enrichment in mantle olivine beneath a volcanic front. Contrib. Mineral. Petrol., **156**: 119–131

Kelemen, P.B., Hart, S.R., Bernstein, S. (1998): Silica enrichment in the continental upper mantle via melt/rock reaction. Earth Planet. Sci. Lett., **164**:387-406

Lewis, J.F., Escuder-Viruete, J., Hernaiz-Huerta, P.P., Gutiérrez, G., Draper, G., Pérez-Estaún, A. (2002): Subdivisión geoquímica del arco de Isla Circum-Caribeño, Cordillera Central Dominicana: implicaciones para la formación, acreación y crecimiento cortical en un ambiente intraoceánico. Acta Geol. Hisp., **37**:81-122

Li, C., Ripley, E.M. (2010): The relative effects of composition and temperature on olivine-liquid Ni partitioning: statistical deconvolution and implications for petrologic modeling. Chem. Geol., **275**:99–105

Marchesi, C., Garrido, C.J., Proenza, J.A., Hidas, K., Varas-Reus, M.I., Butjosa, L., Lewis, J.F. (2016): Geochemical record of subduction initiation in the sub-arc mantle: Insights from the Loma Caribe peridotite (Dominican Republic). Lithos, **252-253**:1-15

Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Kuzmin, D.V. et al. (2007): The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. Science, **316**:412–417

Yang, S.H., Maier, W.D., Hanski, E.J., Lappalainen, M., Santaguida, F., Määttä, S. (2013): Origin of ultra-nickeliferous olivine n the Kevitsa Ni-Cu-PGE-mineralized itrusion, northern Finland. Contrib. Mineral. Petrol., **166**:81–95

Propiedades y características mineralógicas de los suelos tipo en zonas vitícolas valencianas

Laura García-España (1*), María Desamparados Soriano (2), Rafael Boluda (1), Pilar Salvador (1), Vicente Pons (1)

(1) Departamento de Biología Vegetal. Universitat de València. 46100. Valencia (España)
(2) Departamento de Producción Vegetal. Universitat de València, 46023, València (España)
* corresponding author: asoriano@prv. upv.es

Palabras Clave: Suelos vitícolas, Material de origen, Mineralogía. | **Key Words:** Vinerard soils, matter materials, mineralogy.

INTRODUCCIÓN

En zonas con dedicación vinícola de las comarcas de los Serranos y de Requena podemos encontrar suelos desarrollados en las antiguas terrazas aluviales, suelos fértiles donde los frecuentes aportes del río marcaron el distinto origen de sus horizontes diferenciados por su color, contenido en materia orgánica y mineralogía, por otra parte, los suelos desarrollados sobre glacis presentan acumulación de arcillas con la presencia de un horizonte argílico lavado de carbonatos, aunque en ocasiones una recarbonatación secundaria origina además horizontes cálcicos con dominancia de calcita como mineral primario.

Área de estudio. Las comarcas de Requena y de los Serranos son áreas con una arraigada dedicación vinícola, especialmente la primera de ellas en la que se produce un vino con denominación de origen. Se localizan sobre territorios complejos desde el punto de vista geológico. En las zonas montañosas afloran materiales calizos del Cretácico superior que originan en su interior grandes valles rellenos de materiales del Cuaternario o glacis encostrados en la altiplanicie de Requena.

Las rocas mesozoicas formadas durante los períodos Jurásico y Cretácico, de naturaleza fundamentalmente carbonatada están bien representadas en estas áreas. Los materiales del Jurásico, están representados en las sierras por las series Lías, Dogger y Malm (IGME; 1964). En el Cretácico inferior los pisos Barremiense Aptiense y Aliense, son los mayormente representados con arcillas y areniscas alternantes en facies Weald y areniscas poco cementadas, arenas, conglomerados, y arcillas caoliníticas en facies Utrillas.

El Cretácico superior representado con los pisos: Cenomaniense, Turoniense, Coniaciense, Santoniense, Campaniense y Maestrichtiense de origen marino litológicamente están constituidos por calizas, margocalizas y margas. La Era Cenozoica se divide en **Terciario y Cuaternario**. El Terciario incluye: Paleoceno, Eoceno, Oligoceno, Mioceno y Plioceno, correspondiendo estas dos últimas al Neógeno. Los afloramientos del Paleoceno son mayoritariamente depósitos continentales, mientras que el Mioceno (Aquitaniense, Helvetico y Pontiense) aumenta su desarrollo en Requena-Utiel. Los sedimentos marinos adquieren gran importancia en las proximidades de los ríos Turia y Júcar constituidos por margas de la facies tap, calcarenitas, arenas y areniscas, y en ocasiones margas con yesos. El Cuaternario se extiende en grandes extensiones cerca de cauces que depositan sedimentos por acumulación de materiales de las áreas montañosas transportados por erosión a las llanuras (Sanjaume, 1980).

Los tipos climáticos en las zonas van de Semiárido Im –20 a –40, Secosubhúmedo Im 0 a –20, Subhúmedo Im= 0 a 20. Corológicamente el territorio mediterráneo pertenece al reino Holoártico, región mediterránea, superprovincia Mediterráneo-iberolevantina, con las provincias catalana-valenciano-provenzal-balear (sectores valenciano-tarraconense y setabense), y la provincia castellano- maestrazgo-manchega (sector manchego). Según Rivas Martinez (1987) los Pisos Termomediterráneo, Mesomediterráneo, Supramediterráneo, y Oromediterráneo con ombroclimas entre el seco y el subhúmedo se sitúan en la zona.

METODOLOGÍA

Se describen dos perfiles de suelo tipo F.A.O. (1998), desarrollados sobre estos materiales, estudiando la composición granulométrica y clase textural de los distintos horizontes (método de la pipeta de Robinson, capacidad de retención de agua, estabilidad estructural, pH y CE, ESP, CIC (MAPA, 1988), y mineralogía de la fracción arcilla por difracción de rayos-X. La estimación semicuantitativa relativa se realiza teniendo en cuenta los poderes reflectantes indicados por Martín-Pozas et al.,

(1969), difractómetro, Diano, XRD 8000. Para microscopia electrónica (microscopio de barrido HITACHI mod. S-4100 con cañón de emisión de campo, detector BSE AUTRATA, sistema de captación de imágenes EMIP3.0, y sistema de microanálisis RONTEC), se prepararon las muestras, siguiendo el método reseñado por Beutekspacher y Van Der Marel, (1968).

RESULTADOS

Los Fluvisoles (Fig. 1) se desarrollan en las antiguas terrazas aluviales y muestran elevados espesores, con estructuras favorables y complejo de cambio saturado en bases, con dominancia del calcio en el complejo de cambio, presentan una dominancia de caolinita e ilita en su fracción arcilla con abundante presencia de cuarzo y feldespatos (Soriano, 1988; Salvador, 1989). Mientras que en los glacis sobre materiales calcáreos encontramos suelos de potente espesor con horizontes argílicos en muchos casos carbonatados con la presencia de horizontes Btk (Boluda, 1986), con una fracción arcilla en la que predominan las arcillas 1.1 tipo caolinita, junto a 2:1 tipo clorita y con escaso contenido de montmorillonita junto a minerales de la calcita, feldespatos e interestratificados (Tabla 1). Los Luvisoles desarrollados sobre los glacis manifiestan una clara diferenciación entre sus horizontes, con mayor contenido de la fracción arcillas (entre un 30 y 50% más, respecto al horizonte superior) lo que es indicador de un proceso de acumulación de arcillas (iluviación) provenientes de las capas superiores. Algunos de sus horizontes argílicos presentan carbonatos, indicando un proceso de recarbonatación secundaria posterior a los procesos de iluviación de arcillas.

En los horizontes Bt predomian arcillas 1.1 y 2.1 con predominio de la ilita y escaso contenido en arcillas expandibles y minerales acompañantes.

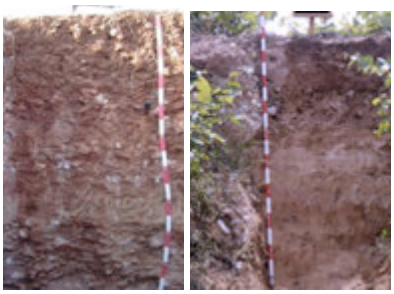


***Fig 1**. Luvisoles cálcicos sobre glacis de acumulación*

Son suelos estables con escaso contenido en sales y contenido equilibrado de nutrientes. La abundancia de partículas finas (limos y arcillas) favorece la formación de del complejo de cambio iónico. La microscopía electrónica muestra la presencia de calcita y feldespatos como minerales primarios, con acumulación de materia orgánica poco transformada en los horizontes superficiales. Los minerales de la arcilla son illita y caolinita, con escaso contenido en clorita y esmectita, y abundancia de interestratificados formados por la combinación de estos minerales.

Perfil	*I*	*K*	*C*	*ES*
Fluvisol	++	+++	-	+
Calcisol	+++	+++	+	+
Luvisol	+	+++	+	+

***Tabla 1.** Composición mineralógica de la fracción arcilla de algunos perfiles tipo ES Esmectita; I Illita, K Caolinita, C Clorita.*

CONCLUSIONES

Los suelos tipo desarrollados en las zonas viticolas sobre materiales aluviales o glacis de acumulación y originan corresponden a Fluvisoles, Calcisoles y Luvisoles, Las litologías contrastadas originan los diferentes tipos de suelos con difirente grado de evolución con contenido mineralógico distinto. Los minerales de la arcilla dominantes son tipo illita y caolinita con pequeñas cantidades de clorita y montorillonita y presencia de interestratificados.

REFERENCIAS

Beutekspacher, H. & Van Der Marel, H. W. (1968): Atlas of electron microscopy and their ad mixtures. Elsevier Publ. Co. Amsterdam. 333p.

Boluda, R. (1986): Los suelos de la Comarca de Requena-Utiel (Valencia). Tesis Doctoral. Universidad de Valencia 362 p.

Brindley, G.W. (1980): Quantitative X-ray mineral analysis of clays. In: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. (Brindley, G.W., Brown, G. eds.). Mineralogical Society Monograph, vol. **5**, London, 411-438.

F.A.O. (1998): World Reference Base for Soil Resources. World Soil Resources Report. **84.** ISSS-AISS-IBG. ISRIC, 88 p.

IGME. (1964): Geología de la provincia de Valencia. Varias hojas. Instituto geológico y minero. Madrid.

MAPA. (1988): Métodos Oficiales de Análisis. Vol. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid.

Martin-Pozas, J.M., Martin-Vivaldi, J.L. & Rodriguez-Gallego, M. (1969): Análisis cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Real Sociedad Española Serie B.L.V.: 109-112.

Rivas Martinez, G. (1987). Gypsum in arid soils. Morphology and genesis. Soil Sc Division ACSAD: 175-185.

Salvador, P. (1989). Los suelos de la Comarca de los Serranos (Valencia). Tesis Doctoral. Universidad de Valencia 345 p.

Sanjaume, E. (1980): El cordón litoral de la Albufera de Valencia. Estudio sedimentológico. Cuadernos de Geografía, **14**, 61-96.

Soriano, MD. (1988): Estudio de los Luvisoles desarrollados sobre materiales calizos (Valencia). Tesis Doctoral. Universidad de Valencia 362 p.

Mineralogía y composición química del oro aluvial en diversos ríos de Sierra Nevada y Sierra de Los Filabres (Cordillera Bética)

Enrique García-Guirado (1*), Fernando Gervilla (2), Nicolás Velilla (3)

(1) Saponaria 1, 04005 Almería (España)
(2) Departamento de Mineralogía y Petrología (UGR) e Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (UGR-CSIC), 18002 Granada (España)
(3) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, 18002 Granada (España)
* corresponding author: egarciaguirado@gmail.com

Palabras Clave: Oro, Sierra Nevada, Sierra de Los Filabres | **Key Words:** Gold, Sierra Nevada, Sierra de Los Filabres

INTRODUCCIÓN

Desde la antigüedad, se ha explotado oro aluvial en diversos sectores circundantes a Sierra Nevada (Caniles, Ugíjar y la Depresión de Granada), en el sector central de la Cordillera Bética. Aún hoy se conservan restos de las explotaciones romanas que utilizaban el método "Ruina Montium", y de algunas construcciones hidráulicas utilizadas para separar el oro de su matriz conglomerática (Martín, 2000). En la Edad Media, los árabes explotaron los abanicos aluviales, aprovechando las antiguas infraestructuras hidráulicas o desviando canales procedentes de nuevas instalaciones hídricas, utilizando a su vez, la técnica de bateo en los ríos auríferos (García-Pulido, 2014). Según este autor, en el siglo XIX y primer tercio del XX, la legislación minera española y el auge del oro en América y Australia provocó la solicitud de numerosos permisos de explotación, incluso de forma industrial, por grandes compañías. El interés por el oro se ha mantenido hasta las décadas de 1970 y 1980, en las que se realizaron los últimos análisis y estudios que indicaban la escasa rentabilidad de las explotaciones.

A pesar de la importancia histórica de este tipo de minería en la región, no se han realizado estudios específicos que contribuyan a conocer la naturaleza mineralógica del oro aluvial y de la roca fuente de la que procede este metal noble. Sobre esta base, el objetivo del presente trabajo, aún en fase preliminar, es la caracterización mineralógica y química de un conjunto de pepitas de oro recogidas mediante bateo en diversos ríos seleccionados de la red de drenaje de Sierra Nevada y de la Sierra de los Filabres.

METODOLOGÍA Y MUESTRAS

Se ha trabajado con un total de 33 pepitas de oro obtenidas mediante bateo en ríos auríferos de las provincias de Granada y Almería. En esta primera fase del estudio, la recogida de muestras se ha realizado en tres sectores: Sierra de los Filabres, Depresión de Granada y La Alpujarra. En el primero de ellos se han obtenido muestras en cinco arroyos pertenecientes a tres municipios: Río Herrerías en Serón (Almería), Barranco de Zarzalejo, Barranco del Toril y Barranco del Álamo en Fiñana (Almería) y Arroyo de Bálax en Rejano (Granada). En el sector de la Depresión de Granada, las muestras de oro proceden de los ríos Genil, Monachil y Dílar. En La Alpujarra, la escasez de agua en la mayor parte de los arroyos ha condicionado el proceso de bateo, obteniéndose una sola muestra que procede de la Rambla de Carlonca en Ugíjar (Granada).

Los ejemplares de oro han sido fotografiados mediante la técnica de apilado. Posteriormente, se han montado sobre portamuestras de vidrio y se han pulido para su estudio mediante ESEM, en el modo de electrones retrodispersados, y análisis mediante EDS en el CIC de la Universidad de Granada.

RESULTADOS

En el sector de Sierra de Los Filabres se han encontrado 13 pepitas de oro con tamaños comprendidos entre 320 µm y 1.4 mm. Presentan morfologías diversas, aunque predominan las elipsoidales e irregulares (Fig. 1A). El oro aparece en sedimentos ricos en óxidos e hidróxidos de hierro, cuarzo, granate almandino y mica blanca. Algunos granos de oro contienen inclusiones de cuarzo, albita, siderita, carbonatos de Ca-Mg-Fe, calcopirita y/o goethita. Su composición química refleja bajos contenidos en plata (<10%) y no se observa zonación en ninguno de los granos. No obstante, en algún caso se aprecian morfologías internas que recuerdas texturas de aglomerado.

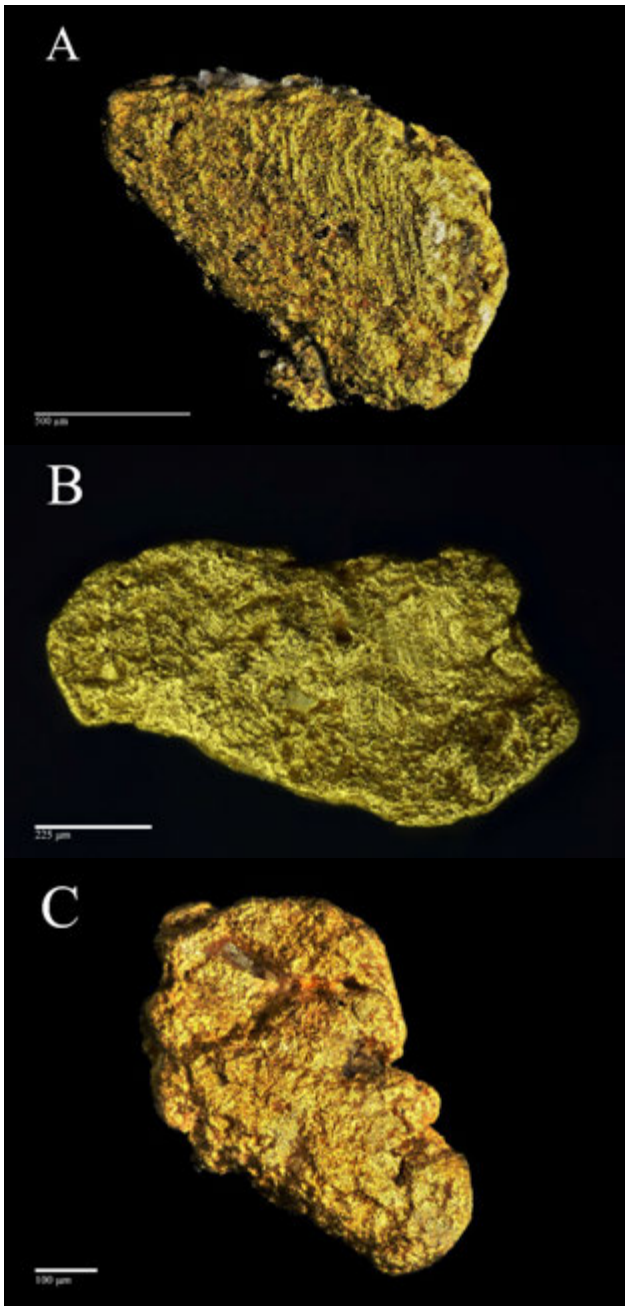


Fig. 1*. Ejemplares de oro recogidos pertenecientes a: (A) Barranco del Toril, (B) Río Dílar y (C) Barranco Carlonca.*

En el sector de la Depresión de Granada se han obtenido 19 muestras con un tamaño medio en torno a 450 μm, aunque una de ellas presenta una forma ovalada con más de 1 mm de longitud (Fig. 1B). En el río Dílar, el oro obtenido se presenta rodeado de arcillas de color pardo-rojizo; sin embargo, en los ríos Genil y Monachil, se encuentra en sedimentos ricos en cuarzo, mica blanca, biotita, plagioclasa, abundante granate almandino, hematites, zircón y rutilo. La morfología predominante en estas pepitas es la escamosa en el río Genil, y como granos ovalados en los ríos Dílar y Monachil. En este sector, la composición del oro es muy pura y no se ha detectado la presencia de plata en los espectros de EDS.

Desde el punto de vista mineralógico se pueden diferenciar las muestras procedentes de los ríos Genil y Monachil de las del río Dílar. En las primeras, se han encontrado granos libres de inclusiones, salvo un caso en el que se ha identificado rutilo y un óxido de titanio y uranio (probablemente brannerita). En el río Dílar, sin embargo, los ejemplares tienen inclusiones de cuarzo, clorita, aluminosilicato de Ca y calcopirita.

La muestra de oro procedente de la Rambla de Carlonca, en Ugíjar, presenta una morfología arriñonada y unas dimensiones de 385 x 340 μm (Fig. 1C). Se encuentra asociada a abundante cuarzo, mica, hematites, granate almandino y rutilo. Esta muestra no ha podido ser analizada debido a su pérdida durante el proceso de preparación.

DISCUSIÓN

La información morfológica y mineralógica obtenida permite discutir el origen de las pepitas de oro estudiadas.

En el primer sector, la presencia de inclusiones de calcopirita, cuarzo, albita y carbonatos de Ca-Mg-Fe, sugieren que el oro procede de las mineralizaciones filonianas del Complejo Nevado-Filábride, como las del Cerro del Gallo (Fiñana), las cuales están compuestas por hematites, calcopirita, pirita, arsenopirita y cuarzo, menores cantidades de albita y clorita y ganga de siderita y ankerita (Molina-Molina y Ruiz-Montes, 1993). Del mismo modo, la presencia de inclusiones de cuarzo, calcopirita, aluminosilicatos de Ca y clorita en el oro del río Dílar, sugiere un origen ligado a mineralizaciones filonianas, tales como las que se encuentran en los Tajos de la Virgen, compuestas por calcopirita y pirita en ganga de cuarzo, clorita, albita y siderita (Molina-Molina y Ruiz-Montes, 1993). En los ríos Monachil y Genil, la ausencia o escasez de inclusiones hace difícil la identificación de la fuente del oro, aunque la detección de una inclusión de tipo brannerita sugeriría un origen ligado a la erosión de gneises o cuarcitas.

BIBLIOGRAFÍA

García-Pulido, J.L. (2014): El Oro Aluvial de la Provincia de Granada: Desde la minería hidráulica romana hasta las últimas tentativas de explotación en el siglo XX. *Fundación Ibn al-Jatib,* Granada.

Martín, J.M. (2000): Geología e historia del oro de Granada. *Boletín Geológico y Minero*, Vol. 111-2 y 3. Madrid, pp. 47-60.

Molina-Molina, A. y Ruiz-Montes, M. (1993). Las mineralizaciones filonianas del Complejo Nevado-Filábride (Cordilleras Béticas, España). Boletín Geológico y Minero, 104, 6, 621-630.

Uso de eflorescencias como indicadores de eficiencia en la recuperación de zonas contaminadas por actividad minera

Mari Luz García-Lorenzo[1], Elena Crespo-Feo[1*], Beatriz Viejo Ocaña[1], Ramón Sánchez-Donoso[3], Pablo Higueras Higueras[2], José María Esbrí Victor[2]

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)
(2) Instituto de Geología Aplicada, Universidad de Castilla La Mancha, 13400, Almadén (Ciudad Real)
(3) Departamento de Geodinámica, Estratigrafía y Paleontología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)
* corresponding autor: ecrespo@ucm.es

Palabras Clave: Eflorescencias, Drenaje ácido Mina, Contaminación, EPTs, Análisis de Riesgos | **Key Words:** Efflorescences, Acid mine drainage, Contamination, PTEs, Risk assessment

INTRODUCCIÓN

La explotación de los recursos minerales siempre ha sido una de las actividades fundamentales para el desarrollo de las sociedades pero, a lo largo de la historia, no se ha tenido en cuenta la importancia de las alteraciones ocasionadas en el entorno a la hora de llevar a cabo estas explotaciones.

En el caso de la minería metálica, fenómenos de oxidación de sulfuros y lixiviación de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) dan lugar a la contaminación de los recursos hídricos. Procesos de evaporación de estas aguas favorecen la formación de eflorescencias, fundamentalmente sulfatos, que presentan alto contenido de EPTs que aparecen sustituyendo a otros elementos formadores de las sales. La mineralogía de estos sulfatos secundarios varía en relación con el grado de oxidación, tasa de evaporación y neutralización- acidificación de las soluciones (Valente et al, 2013).

Estas sales solubles suponen un foco de contaminación secundario, ya que cuando se produzcan nuevas lluvias, los elementos tóxicos que acumulan en su interior, quedarán liberados al medio. Por lo tanto, es importante conocer la composición de estas eflorescencias para poner establecer el riesgo ambiental. La correcta restauración y remediación de estas zonas tiene una gran importancia en el ámbito medioambiental.

El objetivo de este trabajo es caracterizar química y mineralógicamente las eflorescencias formadas en Lousal y São Domingos con el fin comprobar la efectividad de las técnicas de recuperación de áreas contaminadas por DAM que se han llevado a cabo en la zona minera de Lousal.

MATERIAL Y METODOLOGÍA

El presente trabajo tiene como encuadre dos áreas mineras localizadas al suroeste de la península, concretamente, en la Faja Pirítica Ibérica. Ambas se localizan en la región del sur de Portugal, Bajo Alentejo.

El material seleccionado para el estudio de eflorescencias del entorno de Lousal y São Domingos consta de una serie de muestras tomadas en puntos aleatorios en zonas cercanas a acumulación de aguas de drenaje ácido de minas. En Lousal se han llevado a cabo actuaciones de recuperación de la zona después del cese de la activad minera. Por su parte, en Sao Domingos estas remediaciones han comenzado a realizarse muy recientemente.

Las muestras se recogieron durante el periodo de escasez de lluvias, por lo que se ve favorecida la generación de eflorescencias. Además de la caracterización de las muestras originales, se ha simulado el efecto de máxima evapotranspiración introduciendo las muestras en un horno a 45ºC.

La composición mineralógica se ha determinado mediante difracción de Rayos X por medio de un difractómetro de polvo marca Siemens Kristaloflex 810.

El contenido en EPTs se ha determinado mediante Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. Todas las muestras se han estudiado por microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM Inspect-S de la compañía FEI QUANTA 200) con el fin de identificar la morfología de cada una de las fases de interés en algunos fragmentos de las eflorescencias.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores medios de FRX vienen recogidos en la Tabla 1, en la que se observa que las muestras presentan elevados contenidos en elementos traza, si bien éstos son ligeramente inferiores en la zona recuperada de Lousal.

Por lo general, las diferentes muestras presentan una morfología botroidal, amorfa y masiva sin que se reconozca ninguna estructura cristalina. Estas morfologías nos indican que han estado sometidas a

ciclos continuos de lavado y deshidratación, por lo tanto, las fases presentes muestran elevada movilidad. La figura 1 muestra una de las muestras recogidas en Lousal y Sao Domingos (Figura 1).

	Sao Domingos	Lousal
Fe_2O_3 (%)	9,63	7,15
Cu (%)	0,62	0,15
Zn (%)	0,58	0,79
As (mg/kg)	446	800
Pb(mg/kg)	548	98

Tabla 1. *Valores medios de EPTs en la zona de estudio*

El tamaño de grano es muy fino, presentando una textura sacaroidea. En cuanto a la dureza, son por lo general blandas o muy blandas y fácilmente disgregables.
Los resultados de DRX vienen recogidos en la Tabla 2, siendo las fases más abundantes sales de Mg y Al, y en menor medidas de Fe. Además, se ha cuantificado yeso en algunas muestras. Las eflorescencias recogidas no presentan fases propias de EPTs, al menos no en la concentración suficiente para ser identificadas por DRX, tal y como se ha observado en otras zonas de la Faja Pirñitica (Buckby et al, 2003)
Tras someterlas a una temperatura de 45ºC no se observan grandes diferencias con respecto a la composición inicial (Tabla 2).

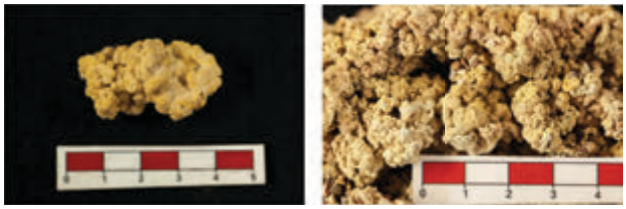


Fig 1*. Eflorescencias recogidas en Lousal (a) y Sao Domingos (b)*

Para completar la caracterización mineralógica, las muestras se han analizado con microscopía electrónica de barrido ambiental, observándose la presencia de las fases anteriormente comentadas.
En la Figura 2 se observa la presencia de sulfatos de aluminio como cristales aciculares incrustados en sales de Fe y Mg.
Por último, la figura 3 muestra los resultados de ESEM en una muestra de Sao Domingos, en la que se observa la presencia de cristales de aluminocopiapita junto con alunógeno, que puede presentarse en finas placas o prismáticas.

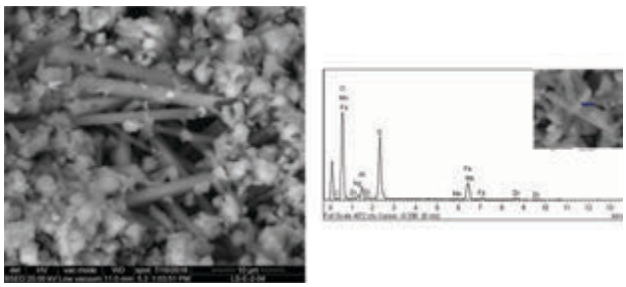


Fig 2*. Resultado de ESEM en una muestra de Lousal*

En base a los resultados obtenidos, no se observa ninguna evidencia de que las actuaciones de remediación llevadas a cabo en Lousal sea eficaces. Parece evidente que la elevada concentración de elementos potencialmente tóxicos, tanto en el área de Lousal como de São Domingos, debe de ser controlado para evitar su potencial tóxico.

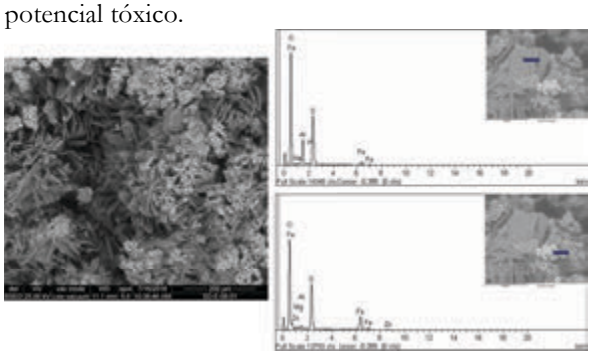


Fig 3*. Resultado de ESEM en una muestra de Sao Domingos*

REFERENCIAS

Buckby T., Black S., Coleman M.L., Hodson M.E. (2003) Fe-sulfate-rich evaporative mineral precipitates from the Rio Tinto, southwest Spain. Mineral Mag. **67,** 263-278.

Valente T., Grande J.A., de la Torre M.L., Santisteban M., Cerón J.C. (2013): Mineralogy and environmental relevance of AMD-precipitates from the Tharsis mines, Iberian Pyrite Belt (SW, Spain). Appl. Geochem. **39**, 11-25.

	Sao Domingos E02	*Sao Domingos E00*	*Sao Domingos E06*	*Lousal E02*	*Lousal E05*	*Lousal A06*	*Lousal E06*
Condiciones iniciales	*Starkeyita Epsomita Calcinita Yeso Picromerita*	*Alunógeno Anhidrita Natroalinita*	*Ferricopiapita Copiapita*	*Starkeyita Yeso Kieserita Anhidrita Shortita*	*Starkeyita Hexahidrita Pentahidrita*	*Starkeyita Yeso Calcinita Polihalita*	*Hexahidrita Epsomita Pentahidrita Starkeyita Yeso*
Estufa 45ºC	*Starkeyita Epsomita Calcinita Yeso Picromerita*	*Alunógeno Anhidrita Natroalinita*	*Ferricopiapita Copiapita*	*Yeso*	*Starkeyita Hexahidrita Pentahidrita*	*Starkeyita Yeso Calcinita Polihalita*	*Hexahidrita*

Tabla 2. *Fases mineralógicas encontradas en las eflorescencias originales y tras tratamiento a 45ºC en estufa*

Datos preliminares sobre el origen del Au y del S de los yacimientos de Au orogénico del Distrito de Llamas de Cabrera (Macizo Ibérico)

Fernando Gómez-Fernández (1,3*), J.K. Cunningham (2), Caldevilla, P. (1,3), Herrero-Antonio Hernández (3), Andy D. Beard. (2)

(1) Área Prospección e Investigación Minera, E.S.T.I. Minas, Universidad de León, Avda. Campus de Vegazana s/n, 24071 León, (Spain)
(2) Dept. of Earth and Planetary Sciences, Birkbeck College, University of London, Malet Street, London WC1E 7HX (UK)
(3) Grupo de Investigación INGEOMAT, E.S.T.I. Minas, Universidad de León, Avda. Campus de Vegazana s/n, 24071 León, (Spain)
* Corresponding Author: f.gomez@unileon.es

Palabras Clave: Oro, Azufre, Orogénico, Pizarra | **Key Words**: Gold, Sulphur, Orogenic, Slate

MARCO GEOLÓGICO

El distrito minero de oro Llamas de Cabrera, explotado durante el imperio romano y redescubierto en 2003, se localiza en el flanco norte del Sinclinal de Truchas (Zona Centroibérica, Macizo Varisco Ibérico). Los yacimientos de oro se encuentran en venas de cuarzo post-tectónico encajadas en las capas superiores de la Cuarcita Armoricana y, ocasionalmente en pizarras de la Fm. Luarca (Matte, 1968). Los fluidos mineralizadores fueron equilibrados en gran medida con litologías metamórficas a temperaturas medias-altas (Gómez-Fernández et al., 2012), previamente a su movilización para dar lugar a los yacimientos.

OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE PARTIDA

Este trabajo pretende determinar el origen del Au y del S de los yacimientos de Au orogénico del sector. El Au habría sido introducido en la cuenca sedimentaria contemporáneamente a la deposición de la Fm. Luarca, concentrándose en piritas biogénicas framboidales, en medios sedimentarios anóxicos a euxínicos. Durante la diagénesis avanzada y el metamorfismo temprano, la pirita habría recristalizado para formar piritas sub a euhedrales de grano más grueso, liberando Au, As, S y otros metales a los fluidos metamórficos/hidrotermales (Large et al., 2011). Dicho Au habría precipitado posteriormente en zonas extensionales.

MÉTODO DE TRABAJO

Las láminas y probetas pulidas de muestras de pizarras de la Formación Luarca fueron estudiadas mediante: a) un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6480, equipado con detector Oxford D6679 EDS y, b) una microsonda electrónica CAMEBAX SX-100. Así mismo, se hicieron 13 análisis de isótopos estables de azufre mediante técnicas estándar (Robinson and Kusakabe, 1975), en piritas. Para ello, se utilizaron los estándares internacionales NBS-123 o NBS-127. Los datos de $\delta^{34}S$ se expresaron en ‰ V-CDT. $\delta^{34}S$ de las piritas framboidales, descritas en el apartado siguiente (tipos I y II), no fueron analizadas debido a su pequeño tamaño.

RESULTADOS

Se distinguieron cuatro tipos de pirita (Figura 1) Py-I: framboidales, de origen biogénico, formadas en medios sedimentarios y condiciones anóxicas a euxínicas; Py-II: framboidal evolucionada, producida por sobrecrecimiento de cristales sobre los framboides (Wei et al., 2012), con coalescencia entre cristales y formas subhedrales; Py-III: macroscópica en agregados porfídicos junto a carbonatos, cuarzo y otros sulfuros alargada paralelamente a S_1 y bordeada por esta; Py-IV: macroscópicas euhedrales, a menudo cúbicas.

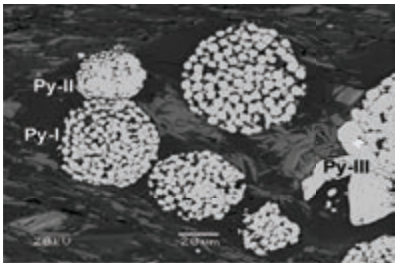


Figura 1. *BSE mostrando diferentes tipos de pirita en pizarras negras.*

Los resultados obtenidos en la EMPA, se sintetizan en Tabla 1. Los contenidos en Au, As, Te, Hg, Sb, Mo y Zn son significativamente más altos en Py-I que en los otros tipos. Los contenidos en Ni, Cu y Ag no siguen un patrón claro.

Tabla 1. Contenido medio de metales en piritas en pizarras (resultado EMPA) de la Fm. Luarca.

Mineral		Tipo de pirita			
		I	II	III	IV
Nº de análisis		54	15	31	48
As	ppm	1999	1185	581	707
Ni	ppm	1112	798	2345	272
Cu	ppm	236	523	241	105
Zn	ppm	650	22	17	12
Mo	ppm	144	21	31	27
Ag	ppm	170	189	166	163
Sb	ppm	53	5	21	28
Te	ppm	50	22	22	21
Au	ppm	217	54	40	44
Hg	ppm	208	66	94	80
S	(%)	53.45	53.46	53.77	53.39
Fe	(%)	45.39	45.68	45.63	46.19
Total	(%)	99.55	99.43	99.75	99.73

Los análisis de $\delta^{34}S$ se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. $\delta^{34}S_{CDT}$ *en piritas de los tipos III y IV.*

Roca	Muestra	Forma	Tipo Py	$\delta^{34}S_{CDT}$
Pizarra	11	Porfiroide	III	13,6
Pizarra	29S	Porfiroide	III	20,8
Pizarra	29S	Cubo	IV	10,7
Pizarra	9	Agregado	IV	20,5
Pizarra	7G03	Cubo	IV	10,1
Pizarra	7G36	Cubo	IV	16,6
Pizarra	43	Núcleo Cubo	IV	28,4
Pizarra	43	Borde cubo	IV	28,1
Pizarra	44	Cubo	IV	8,3
Pizarra	M23	Núcleo cubo	IV	2,1
Pizarra	M23	Borde cubo	IV	4,7

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La distribución de metales en los distintos tipos de pirita de las pizarras de Luarca es coherente con la hipótesis de Large et al. (2011). Los contenidos de Au y As son más altos en piritas framboidales y más bajos en otras piritas, lo que puede interpretarse como resultado de la evolución a euhedral (Merinero y Cárdenes, 2008).

La distribución isotópica $\delta^{34}S$ de las piritas más evolucionadas (III y IV) es conforme con la coexistencia de dos fuentes de S: a) SO_4 marino, con S pesado (Huston, 1999), que habría sido reducido a H_2S en condiciones anóxicas a euxínicas y, b) S magmático, mucho más ligero, relacionado con la deposición de vulcanitas. El sulfato marino habría sido la principal fuente del S involucrado en estos procesos.

AGRADECIMIENTOS

Proyecto 0284_ESMIMET_3_E (INTERREG V-A Programa de Cooperación España-Portugal, 2014-20) y Proyecto LE167G18 (Junta de Castilla y León, España).

REFERENCIAS

Gómez-Fernández, F., Vindel, E., Martín-Crespo, T., Sánchez, V., González Clavijo, E., Matías, R., (2012). The Llamas de Cabrera gold district, a new discovery in the Variscan basement of northwest Spain: a fluid inclusion and stable isotope study. Ore Geol. Rev., **46**, 68-82.

Huston DL (1999) Stable isotopes and their significance for understanding the genesis of volcanic-hosted massive sulfide deposits: A review. Rev Econ Geol., **10**, 151–180.

Large, R.R., Bull, S.W., and Maslennikov, V., (2011). A carbonaceous sedimentary source-rock model for Carlin-type and orogenic gold deposits: Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, v. 106, p. 331–358, doi:10.2113/econgeo.106.3.331.

Matte, Ph. (1968). La structure de la virgation hercynienne de Galice (Espagne). Géologie Alpine, t. 44, 1-127, 128 fig., 3 láms., Grenoble.

Merinero R., Cárdenes, V. (2008). Theoretical growth of framboidal and sunflower pyrite using the R-package frambgrowth. Mineral Petrol., 112:577 – 589. https://doi.org/10.1007/s00710-017-0535-x

Robinson, B., Kusakabe, M., 1975. Quantitative preparation of sulphur dioxide for 34S/32S analyses from sulphides by combustion with cuprous oxide. Anal. Chem. **47**, 1179–1181.

Wei H, Chen D, Wang J, Yu H, Tucker ME (2012) Organic accumulation in the lower Chihsia formation (Middle Permian) of South China: constraints from pyrite morphology and multiple geochemical proxies. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol **353**, 73–86

Medida Multiespectral de la Reflectancia Especular para la Identificación Automatizada de Menas: Base de Datos del Sistema AMCO

Úrsula Grunwald-Romera (*), Juan-Carlos Catalina, David Alarcón, Paulo Romero, Alfredo López-Benito, Ricardo Castroviejo

Laboratorio de Microscopía Aplicada y Análisis de Imagen. Universidad Politécnica de Madrid, 28003, Madrid (España)
* corresponding author: ursulagrun@gmail.com

Palabras Clave: Microscopía de menas, Mineralogía automatizada, Geometalurgia, Reflectancia multiespectral | **Key Words:** Ore microscopy, Automated mineralogy, Geometallurgy, Multispectral reflectance

INTRODUCCIÓN

Se presenta en este trabajo la base de datos de reflectancias multiespectrales elaborada para su aplicación a la identificación automatizada de menas metálicas por el sistema **AMCO** (Automated Microscopic Characterization of Ores), desarrollado en el proyecto I+D+i financiado por EIT RawMaterials (EIT nº 15039) y descrito en Catalina et al., 2019.

CONSTRUCCIÓN DE LA BASE DE DATOS

Un elemento fundamental del sistema AMCO es la base de datos multiespectral (**BDM**), que recoge medidas de la reflectancia especular de los minerales en cada una de las bandas capturadas por el sistema. Dichas bandas cubren el rango de la luz visible y el infrarrojo cercano, entre 400 y 1000 nm (VNIR), e incluyen una banda adicional en el ultravioleta cercano (370 nm). La muestra se coloca en una platina no rotatoria, por lo que la orientación de cada mineral es aleatoria, lo cual obliga a trabajar con luz no polarizada, reduciendo en gran medida el efecto de la birreflectancia. Sin embargo, hay minerales con un pleocroísmo tan marcado, como la covellina, que es imposible evitar totalmente sus efectos.

La base de datos ha sido construida con muestras seleccionadas de las colecciones de investigación del Laboratorio de Microscopía Aplicada (**LMA**, ETSI Minas y Energía, UPM) y otras aportaciones. La selección de minerales se realizó teniendo en cuenta su frecuencia y su interés industrial, dado que sólo una pequeña proporción de las menas metálicas conocidas reúnen estas condiciones.

En primer lugar, se realizó un estudio microscópico de control para identificar las menas metálicas, garantizar la idoneidad de las secciones pulidas (limpieza, calidad de pulido y textura) y seleccionar los campos adecuados para la medida. De un total de 589 muestras potencialmente interesantes estudiadas, finalmente se eligieron 133 para construir la base de datos de AMCO. Sobre ellas se midieron un total de 74 minerales, en su mayoría menas metálicas, entre los que se encuentran especies de gran abundancia, como la pirita o la galena y otras poco representadas en los manuales clásicos de mineralogía, como la monacita.

El procedimiento seguido para la realización de las medidas consta de dos etapas: primero se adquiere una serie de imágenes multiespectrales de reflectancia especular de diversos campos de una sección pulida con el sistema AMCO (Catalina et al., 2019), y luego se emplea el programa *amcoAnalysis* para delimitar sobre dichas imágenes las zonas de mineral cuyos valores se desea incorporar a la base de datos. La figura 1 muestra las curvas promedio de una selección de 40 menas.

La BDM se ha validado con referencias externas (Criddle and Stanley, 1993; base de datos precursora CAMEVA: Castroviejo et al., 2009) (Figura 2) y por análisis estadísticos, aplicando los métodos usuales para discriminación espectral, de los cuales la distancia de Mahalanobis y el Análisis Discriminante Lineal alcanzan tasas de acierto superiores al 99% (López-Benito et al., 2019).

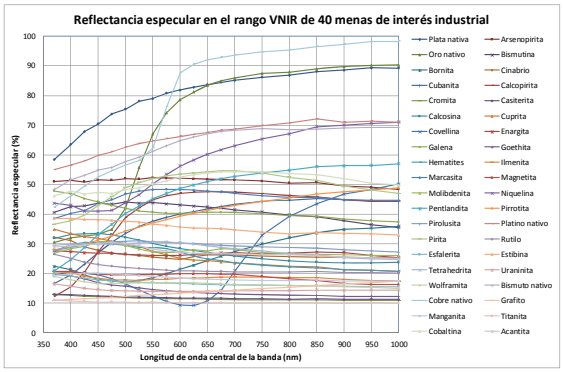


***Fig 1**. Valores promedio de reflectancia especular en el rango VNIR de una selección de 40 menas de interés industrial.*

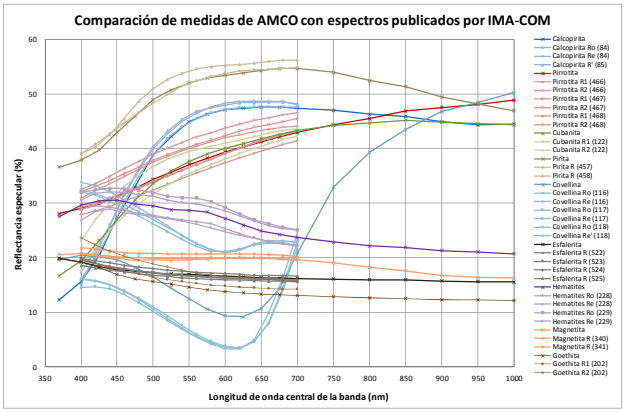


***Fig 2**. Comparación de medidas de AMCO con medidas de QDF3.*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La mayor parte de los resultados coinciden con los esperados y permiten una identificación automatizada muy fiable, por ejemplo, para calcopirita. Sin embargo, a veces aparecen pátinas de alteración, unas a largo plazo, como en la mencionada calcopirita, y otras a muy corto plazo, como en la bornita, que apenas se mantiene fresca unas horas. Estas pátinas desarrolladas tan rápidamente pueden ser un problema, que se ha resuelto agregando a la base de datos entradas suplementarias para el mineral con pátina. Algo parecido ocurre con las reflexiones internas, que incrementan los valores de las medidas, lo que es particularmente notable en la ganga, pero también en minerales como la esfalerita o huebnerita.

Una limitación de las medidas de reflectancia especular es la similitud espectral del cuarzo y, en general, otros minerales de ganga y la resina epoxi. El problema de su diferenciación se ha resuelto con tinciones de la resina (Grunwald-Romera et al., 2019). Un problema parecido lo plantean ciertos minerales como el par cromita-casiterita, o wolframita-esfalerita, discutido por López-Benito et al. (2019). En otros casos, como el de los arseniuros blancos, se está investigando la discriminación recurriendo a la medida de otros rangos espectrales (Infrarrojo de Onda Corta, SWIR: 1000-1600 nm).

Otra fuente de variaciones es la existencia de mineraloides, como la melnicovita, la limonita o la psilomelana. Estos son términos no admitidos por IMA/COM, pero que designan sustancias de interés industrial, por lo que es indispensable su caracterización, si se aspira a un sistema aplicable por la industria. En estos y otros casos, la variedad composicional y textural da lugar a variaciones en el valor de la reflectancia. La estrategia puesta a punto en la BDM de AMCO es su concepción flexible, para poder introducir datos nuevos.

Así, se tiene una herramienta abierta en la que cada mina, planta de procesamiento o usuario puede ampliar la BDM con sus propias muestras o variantes, adaptando el sistema a las particularidades locales, mediante la introducción de nuevas medidas. De esta forma, se subsanan las carencias que una base de datos general, y por lo tanto más académica, pueda tener en yacimientos concretos. No debe olvidarse, por ejemplo, la dependencia de la reflectancia especular en relación con la composición, en menas como la serie tetraedrita-tenantita, Ag-Au, cromita (López-Benito et al., 2017), etc.

CONCLUSIONES

La BDM ofrece una información representativa y reproducible de la reflectancia especular de las menas metálicas consideradas. Se trata de una herramienta, validada y de fácil uso, útil para la identificación automatizada de menas metálicas y como apoyo a la docencia universitaria de microscopía de menas.

Para facilitar su aplicación general, se ha concebido con una estructura abierta a las potenciales aportaciones del usuario. Por otra parte, es también una herramienta abierta a desarrollos futuros con la incorporación de nuevos tramos espectrales (SWIR, en desarrollo).

REFERENCIAS

Castroviejo, R., Brea, C., Pérez-Barnuevo, L., Catalina, J.C., Segundo, F., Bernhardt, H.J., Pirard, E. (2009): Using computer vision for microscopic identification of ores with reflected light: preliminary results. Proc. 10th biennial SGA Meet. Vol. 2. Townsville, Australia, Williams et al., eds. 682-684. ISSN: 9780980558685.

Catalina, J.C., Alarcón, D., Grunwald-Romera, U., Romero, P., López-Benito, A., Castroviejo, R. (2019): Mineralogía Automatizada de Menas por Microscopía Óptica: el Sistema AMCO. SEM 2019, Ronda, Málaga, 25-28 de junio de 2019, revista Macla nº 24 (subm.).

Criddle, A.J. and Stanley, C.J., eds. (1993): Quantitative Data File for Ore Minerals, 3rd edition. Chapman & Hall, London, 635 p.

Grunwald-Romera, U., Catalina, J., Alarcón, D., López-Benito, A., Castroviejo, R. (2019): A reliable method for the automated distinction of quartz gangue and epoxy resin with reflected light microscopy and its application to digital image analysis (in press), in: Proceedings of the 15th SGA Biennial Meeting. Glasgow, Scotland (27-30 August 2019).

López-Benito, A., Gervilla, F., Catalina, J.C., Castroviejo, R. (2017): Chromite typology and composition characterized through multispectral specular reflectance. Ore Geology Reviews 89, 132-142.

López-Benito, A., Catalina, J.C., Alarcón, D., Grunwald-Romera, U., Romero, P., Castroviejo, R. (2019): Automated ore microscopy based on multispectral measurements of specular reflectance. I - A comparative study of some supervised classification techniques. Minerals Engineering (subm.).

EIT RawMaterials is supported by the EIT, a body of the European Union

Lugares de interés mineralógico, petrológico-geoquímico y minero-metalogenético en las actualizaciones de 2009 y 2018 del inventario oficial del patrimonio geológico de la Región de Murcia

Francisco Guillén-Mondéjar (1*), Rafael Arana (1)†, Miguel Ángel Mancheño (1), Antonio del Ramo (1), Tomás Rodríguez-Estrella (2), Gregorio Romero (1), María Asunción Alías (1), José Fidel Rosillo (1), José Ignacio Manteca (2), Carlos de Santisteban (3), José Jesús Martínez Díaz (4), Bárbara Pérez Salgado (4), Luis Arrufat (1), Nuria Torrente (1), Ana Navarro (5) y Martín López Sandoval (5)

(1) Grupo de Investigación de Geología. Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad Química. Universidad de Murcia. Campus de Espinardo, 30100, Murcia
(2) Departamento de Ingeniería Minera, Geología y Cartografía. Universidad Politécnica de Cartagena. Paseo Alfonso XIII, 52, 30203, Cartagena (Murcia).
(3) Departament de Botànica i Geologia. Univ. de València. Avda. Dr. Moliner, 50, 46100, Burjassot (Valencia)
(4) Departamento de Geodinámica, Estratigrafía y Paleontología. Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais, 12, 28040 Madrid
(5) Oficina de Impulso Socioeconómico del Medio Ambiente. Dirección General del Medio Natural. Consejería de Empleo, Universidades, Empresa y Medio Ambiente de la Región de Murcia, 30001, Murcia
* corresponding author: mondejar@um.es

Palabras Clave: Inventario, lugares de interés geológico, Región de Murcia. **Key Words:** Inventory, Geosites, Murcia.

JUSTIFICACIÓN, ANTECEDENTES Y METODOLOGÍA

La Ley 42/2007, de 13 de diciembre, del Patrimonio Natural y de la Biodiversidad y el Real Decreto 556/2011, de 20 de abril, para el desarrollo del Inventario Español del Patrimonio Natural y la Biodiversidad, obligan a las comunidades autónomas a que realicen sus inventarios de Lugares de Interés Geológico (LIG). En 1989 investigadores del Dpto. de Geología de la Univ. de Murcia hicieron un primer inventario de 40 LIG, para la entonces Agencia Regional para el Medio Ambiente y la Naturaleza, que dio lugar a la primera publicación sobre patrimonio geológico de la Región de Murcia en el año 1992. En 1999, con la subvención de la Fundación Séneca, se publicó un segundo libro con 75 LIG. Pero fue en el año 2009 cuando el Grupo de Investigación de Geología de la Univ. de Murcia coordinó la primera actualización que utilizaba una metodología estándar que se aplicó al estudio de detalle de 20 lugares. Además, mediante una encuesta se hizo un listado de 450 LIG, 300 de ellos cavidades. De éstos unos 30 se incluyeron por su interés mineralógico, petrológico-geoquímico y/o minero-metalogenético. En 2018 se realizó la segunda actualización con el estudio de 14 (OISMA, 2019). En esta ocasión la metodología seguida ha sido la que Rosillo ha diseñado para su tesis doctoral sobre la Comarca de Huéscar (Granada). Consiste en una adaptación de la aplicada en 2009 y la que el área de investigación en patrimonio geológico del Instituto Geológico y Minero de España propuso para el Inventario Español de LIG. El informe contiene, de cada lugar, una ficha extensa con la delimitación; la descripción del interés patrimonial por su contenido (principal o secundario), por su influencia y por su capacidad de uso (científico, educativo y/o turístico-recreativo); el estado de conservación, vulnerabilidad, actividades incompatibles y recomendaciones, donde se indica la prioridad de protección; tablas de valoraciones cuantitativas, etc. Se completa con fichas sintéticas y los datos necesarios para su implementación en QGIS. Al inicio de 2019, son 34 los LIG que tienen toda la información necesaria, para ser conservados y puestos en valor por la Administración competente. Se describen aquí, sucintamente, los 17 que tienen un interés principal de tipo mineralógico, petrológico-geoquímico y/o minero-metalogenético.

INTERÉS INTERNACIONAL

La mayoría de Los LIG que aquí se describen se proponen como representativos del contexto de interés internacional, que aparece en el anexo VIII de la Ley 42/2007: "Volcanismo neógeno y cuaternario de la Península Ibérica". En concreto nueve yacimientos de

rocas lamproíticas de la Región de Murcia. **Volcán de los Cabecicos Negros (Fortuna).** Posee un excepcional dique anular que presenta contactos intrusivos peperíticos con los sedimentos margosos encajantes. Aquí se describieron por primera vez las fortunitas en 1893. **Cabezo Negro de Zeneta (Murcia).** Con características similares a las fortunitas, tiene un mayor desarrollo de estructuras primarias como disyunción columnar y procesos hidrotermales asociados. Presenta importantes depósitos de calcedonia. **Volcán de Barqueros (Murcia-Mula).** Es el mayor afloramiento de rocas lamproíticas de Murcia. Contiene veritas en emisiones volcánicas subaéreas y freatomagmáticas como coladas, aglomerados, cineritas, diques, etc. **Minas de la Celia (Jumilla).** De aquí procede el nombre de jumillitas. Posee un interés mineralógico por la rareza del apatito, variedad esparragina. Además, tiene interés por su patrimonio minero. **Volcán del Salmerón o Cerro del Monagrillo (Moratalla).** Es el afloramiento más bello y está enclavado en uno de los paisajes más singulares de Murcia, donde el río Mundo se une al Segura. Linda con el paisaje minero de Las Minas de Hellín. Se incluyen los paleodeslizamientos de sedimentos calcáreos lacustres asociados a las erupciones volcánicas y los yacimientos de ópalos y travertinos silíceos. **Volcán de La Aljorra (Cartagena).** El único afloramiento ultrapotásico del Campo de Cartagena. **Diques de Derramadores (Fortuna***).* Formado por dos diques cruzados de fortunitas, de los que uno tiene asociada una aureola de metasomatismo y presenta peperitas que permiten correlacionar y datar las formaciones sedimentarias de la cuenca de Fortuna. **Dique subvolcánico y serie evaporítica de El Tale (Abanilla).** Se trata del mejor ejemplo de dique volcánico de rocas lamproíticas de la Región de Murcia. Además, este LIG posee la secuencia completa evaporítica de la cuenca de Fortuna y la mejor representación de la unidad de yesos del Tortoniense inferior. **Dique de La Puebla de Mula (Mula).** De casi un km, presenta una excelente exposición y destaca por las fortunitas con fenocristales de flogopita. **La Serrata y la Sierra de las Colegiatas (Lorca).** Se observan los procesos evaporíticos de la cuenca miocena de Lorca. Posee yacimientos de peces y diatomitas excepcionales, mineralizaciones de ópalo, celestina, barita, sal gema y, sobre todo, azufre nativo que ha dado lugar a la zona más importante de España de extracción de este mineral, legando así un importante patrimonio minero. **Evaporitas y diatomitas del Río Chícamo (Abanilla).** Los afloramientos del Río Chícamo contienen la mejor serie con el registro de las crisis de salinidad Tortoniense y Messiniense. En, ellos se ha definido la unidad denominada "Ciclos Chícamo", formada por intercalaciones de yesos y margas. Posee mineralizaciones de azufre y hornos de yeso.

INTERÉS NACIONAL

Se incluyen aquí dos yacimientos de rocas basálticas plio-cuaternarios. Su interés es por representar a las últimas emisiones volcánicas de la Cordillera Bética y de las más recientes de la Península Ibérica. **Cabezo Negro de Tallante (Cartagena).** Uno de los mejores afloramientos. Presenta enclaves peridotíticos y granulíticos y depósitos de cineritas, aglomerados y coladas. **Cabezo de la Viuda (Cartagena).** Pequeño cerro próximo a la ciudad, formado por una colada que reposa sobre piroclastos. Además, contiene canteras romanas. **Cabezo del Fraile (Cartagena).** Buen ejemplo de dique de riodacitas, correspondiente a la etapa magmática calcoalcalina finimiocena. **Corta Brunita y laguna ácida (Cartagena-La Unión).** Posee una mineralización por reemplazamiento hidrotermal de mármoles triásicos. Es del "*manto piritoso"*, en el que predomina la pirita acompañada de esfalerita, galena, pirrotina y, localmente, calcopirita. La excavación alcanzó más de 30 metros bajo el nivel freático, por ello se observa un lago de mina. Es un ejemplo de ambiente extremófilo con actividad biótica. En las zonas de oxidación hay fosfatos de hierro, vivianita y ludlamita, y el silicato de hierro, cronstedtita. Se sugiere como LIG representativo de que avale la propuesta de nuevo contexto geológico de España de relevancia mundial "Mineralizaciones hidrotermales neógenas Pb-Zn-Fe de la provincia metalogénica del SE de España".

INTERÉS REGIONAL

Cabezo negro de los Pérez (Cartagena). Contiene una sucesión volcánica muy completa, con dos etapas eruptivas: una piroclástica inicial seguida de una colada de lavas basálticas. **Colada basáltica de la Rambla de Peñas Blancas (Cartagena).** Importante por su situación estratigráfica sobre paleosuelos rojos del Pleistoceno.

A estos 17 LIG se le suman otros con contenidos mineralógicos y/ petrológicos secundarios como los travertinos asociados a las aguas termales de Carraclaca (Lorca) y Baños de Mula, con canteras romanas que nutrieron el teatro romano de Cartagena. Las mineralizaciones de barita, siderita y hematites de la Cala del Caballo (La Unión). La Capa Negra de Caravaca, por su concentración anómala en elementos químicos y minerales procedentes del impacto meteorítico del límite K/Pg.

AGRADECIMIENTOS

Este inventario ha sido financiado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional y la Consejería de Empleo, Universidades, Empresa y Medio Ambiente de la Región de Murcia. A todas las personas y entidades que han apostado por el Patrimonio Geológico.

REFERENCIAS

OISMA (2019): Lugares de Interés Geológico de la Región de Murcia. Actualizaciones del inventario. http://www.murcianatural.carm.es/web/guest/lugares-de-interes-geologico [consulta: 21 marzo 2019]

Preliminary study of the Serrana Segunda copper mine (Gallinero de Cameros, La Rioja).

José Manuel Hernández Marchena (1*), Samuel Noval Ruiz (1), Victor Ingelmo Ollero (1), Ascensión Murciego Murciego (1), Esther Álvarez Ayuso (2)

(1) Department of Geology. University of Salamanca. Plaza de los Caídos, s/n, 37008 Salamanca (España)
(2) Department of Environmental Geochemistry. IRNASA (CSIC). C/Cordel de Merinas, 40, 37008 Salamanca (España)
* corresponding author: Josemanuelhm@usal.es

Palabras Clave: Cameros, Tennantita, Calcopirita, Arseniatos **Key Words:** Cameros, Tennantite, Chalcopyrite, Arsenates

INTRODUCTION

The Cameros Basin, situated in the NW of the Iberian mountain range, is one of the basins belonging to the Mesozoic Iberian Rift system in which four megacycles have been distinguished with different stages of rift and postrift, as well as a low-grade metamorphism stage (Mas et al., 2002). In this basin there are some small size mines, barely documented and investigated. One of these is the Serrana Segunda copper mine, located in the Gallinero stream valley, next to the road that connects Gallinero de Cameros with Pradillo. Its last acquisition date back to the beginning of the 20th century (registered in 1909 in the Provincial Historic Archive of La Rioja). In this mining area a gallery and waste heaps are present, with the latter being visible from the road (Fig. 1A and B). The gallery is in a fining upward sequence composed of conglomerates with centimetric clasts in the base and fine to medium grained sandstones, crossed by small, thin carbonate veins, alternated with banded black shales. Occasionally, grey marls appear between the sandstones and shales.



Fig. 1. Gallery´s pithead (A) and waste heaps (B)

The aim of this work was the preliminary study of the mineralization of the cited mine.

MATERIALS AND METHODS

The samples under study, taken from the waste heaps and inside the gallery, are fragments of different rocks and carbonate veins. All of them had millimetric metallic minerals finely disseminated (except for the shales where they appeared orientated following deformation planes), and bluish and greenish patinas on their surface, with these later being alteration products of metallic minerals.

All the collected samples were studied by X-ray diffraction (XRD), polarizing microscopy (in transmitted and reflected light) and electron microprobe for the analysis of Al, Sb, As, S, Ca, Cu, Fe, Ag and Pb. A representative patina sample was analysed by Scanning Electron Microscopy. Both spot chemical analyses and secondary electron images were obtained at the National Electronic Microscopy Centre (Madrid)

RESULTS AND DISCUSSION

The minerals identified by XRD in marls, shales and sandstones were quartz, calcite, dolomite, muscovite and albite, in addition to illite and montmorillonite in sandstones, and kaolinite and microcline in shales. The identified metallic mineral corresponded to tennantite ($Cu_{12}As_4S_{13}$), and as oxidation product azurite ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$) was detected. Microscopically, all rocks had tennantite and chalcopyrite ($CuFeS_2$) anhedral, finely disseminated, both alone or associated; in this last case, tennantite rimmed partially or completely chalcopyrite and galena (PbS) (this last mineral only in marls and sandstones) (Fig. 2A). Covellite (CuS) and bornite (Cu_5FeS_4), occasionally bordering chalcopyrite, appeared in shales and inside carbonate veins (calcite/dolomite). Bornite also appeared occasionally in contact with tennantite (Fig. 2B).

The identified oxidation products were: azurite, mainly filling small and fine fissures, a pistachio-green phase with cracked appearance, isotropic and amorphous (confirmed by XRD data) replacing pseudomorphically tennantite. (Fig. 3) and iron (oxyhydr)oxides with cracked appearance, filling cracks inside chalcopyrite (Fig. 2A). Tennantite showed contents (wt%) of Cu, S, As and Fe comprised within the ranges: 40.58-47.61, 27.61-29.77, 18.01-20.29 and 3.67-8.02, respectively. Contents of Sb and Ag varied between 0.02 and 2.06 and 0.01 and 3.81, respectively; the highest contents of Sb belonged to tennantite of marls and those of Ag to tennantite of medium grain size sandstones with carbonate veins. In chalcopyrite, S, Cu and Fe contents were between 35.15 .and 36.08, 33.21 and 35.74 and

27.40 and 30.19, respectively. It is worth highlighting the contents of Ag (up to 0.44) and Pb (up to 0.21). Bornite contents of Cu, Fe and S ranged from 59.77 to 66.34, 8.36 to 10.34 and 24.64 to 27.22, respectively. Covellite had contents of Cu and S as much as 66.20 and 31.05, respectively. Pb and S in galena were between 84.66 and 85.64 and 13.32 and 14.08, respectively. The contents of Cu, Sb, and Fe were also remarkable, up to 2.11, 0.31 and 0.20, respectively. According to George et al. (2017), when the minerals of tetrahedrite-tennantite series co-crystallizes with galena, chalcopyrite and sphalerite (ZnS), the former are the first to host Ag.

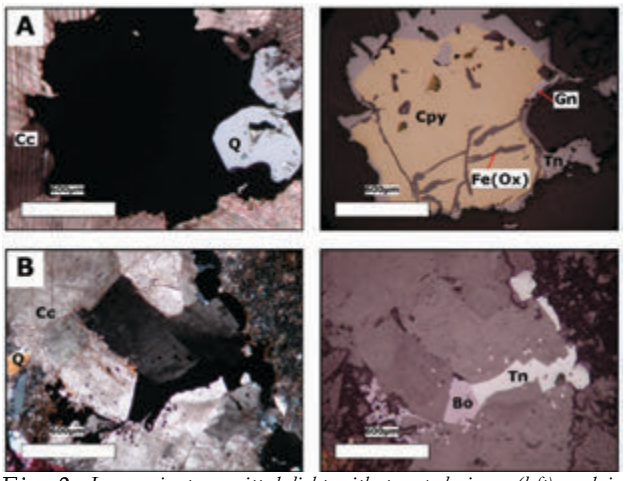


Fig. 2. Images in transmitted light with two polarizers (left) and in reflected light with one polarizer (right): A) chalcopyrite (Cpy) with Fe(oxyhydr)oxides filling small cracks (Fe (Ox)) in contact with galena (Gn) and surrounded by tennantite (Tn), B) Bornite (Bo) and tennantite in a carbonate vein. Q: Quartz and Cc: Calcite

The pistachio-green phase, alteration product of tennantite, showed contents of CuO (wt%) comprised between 13.35 and 18.58, As2O5, 30.23 and 33.73, and Fe_2O_3, 13.35 and 18.58. They were amorphous Cu and Fe arsenates. The contents of CuO in azurite were between 62.07 and 62.52. Iron (oxyhydr)oxides had contents of Fe_2O_3 varying between 53.58 and 63.90. In addition, CuO, PbO, As_2O_5 and Sb_2O_5 contents showed values up to 18.43, 1.63, 2.87 and 0.62, respectively. These concentrations could be due to the adsorption of these elements by iron (oxyhydr)oxides (Lindsey et al., 2015). Their formation may be linked to the preferential oxidation of Fe with respect to Cu at high pH (Xiong et al., 2018). Secondary electron images showed greenish patinas formed by aggregates of laminar crystals, sometimes, with cracked appearance (Fig. 4). In them the contents (wt%) of C varied between 11.67 and 24.99, O 34.86 and 41.58, Cu 15.84 and 36.14, Ca 2.41 and 4.64 and As 10.76 and 17.71, that may correspond to carbonate-arsenates of copper and calcium.

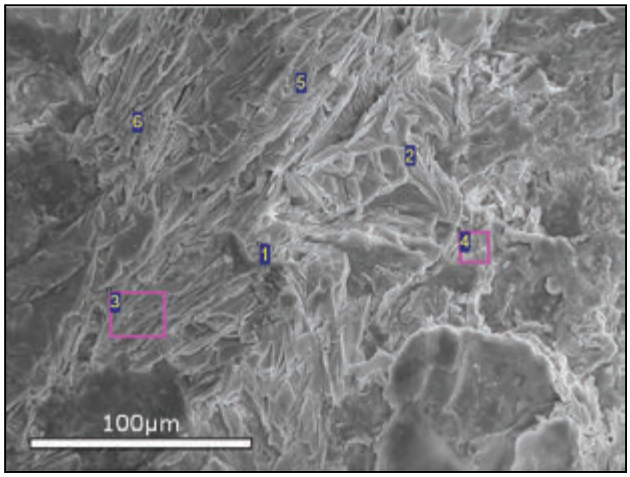


Fig. 4. Image of secondary electrons of greenish patinas. Spot analyses (1, 2, 5 and 6) and area analyses (3 and 4).

REFERENCES

George, L.L., Cook, N.G. y Ciobanu, C.L. (2017): Minor and Trace Elements in Natural Tetrahedrite-Tennantite: Effects on Element Partitioning among Base Metal Sulphides Minerals, 7, 17, 1-26.

Lindsay, Matt & Moncur, Michael & Bain, J & L. Jambor, John & Ptacek, Carol & W. Blowes, David. (2015): Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. Applied Geochemistry, 57, 157-177.

Mas, R., Benito, M.A., Arribas, J., Serrano, A., Guimerà, J., Alonso, A. y Alonso-Azcárate, J. (2002): La Cuenca de Cameros: desde la extensión FiniJurásica-eocretácica a la inversión terciaria -implicaciones en la exploración de hidrocarburos. Zubía Monográfico, 14, 9-64, Logroño.

Xiong, X., Hua, X., Zheng, Y., Lu, X., Li, S., Cheng y H., Xu, Q. (2018): Oxidation mechanism of chalcopyrite revealed by X-ray photoelectron spectroscopy and first principles studies. Applied Surface Science, 427, 233-241.

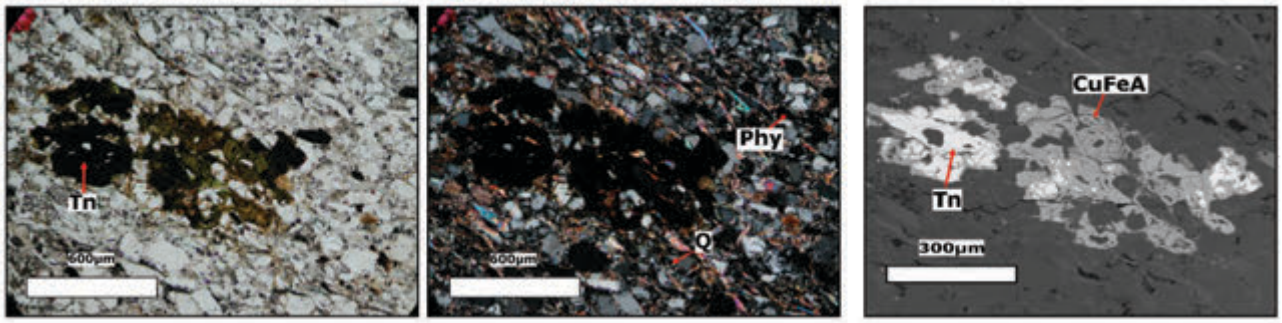


Fig. 3. Images in transmitted light with one (left) and two (middle) polarizers and backscattered electron image (right) of tennantite (Tn) and copper and iron arsenates (CuFeA) in sandstones. Q: Quartz, Phy: Phyllosilicates.

New data on Alpine type fluorite deposits: Case of Lújar mine in Betic Cordillera (SE Spain)

Andrey Ilin (1*), Francisco Velasco (1), Rafael Navarro (2), Fernando Tornos (3).

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 48080, Bizkaia (España).
(2) Minera de Órgiva S.L., Mina Carriles, Órgiva, 18400, Granada (España).
(3) Instituto de Geociencias (CSIC-UCM), Dr. Severo Ochoa 7, 28040 Madrid (España).

* corresponding author: andrey.ilin@ehu.eus

Key Words: Alpujarride, Lujar, fluorite, fluid inclusions, Alpine type, CO_2, H_2S, CH_4. | **Palabras Clave:** Alpujárride, Lújar, fluorita, inclusiones fluidas, tipo Alpino, CO_2, H_2S, CH_4.

INTRODUCTION.

Fluorite (CaF_2) is an essential fluorine ore for modern industry (e.g. metallurgical and chemical). There are two most common styles of mineralization for this mineral (included in the list of Critical Raw Materials for European Union): deposits in sedimentary rocks, mostly carbonates, and deposits related with igneous activity. The former is typically associated to Mississippi Valley-type (MVT) deposits, which suggest an epigenetic origin for the ores. However, there are some cases in which the characteristics of this style of mineralization are not totally compatible with the MVT model and are quoted in the literature as Alpine-type deposits until late 1990s. Since then, there is little focus on this peculiar ore deposit type.

GEOLOGY AND MINERALOGY OF THE DEPOSIT.

The Lújar mine is the only active F-Pb mining site in the Betic Cordillera. It is located near the town of Órgiva, province of Granada in the southern Spain (Fig. 1). The deposit has estimated current ore reserves of about 2 Mt of fluorite, which occurs as irregular stratabound replacive bodies and mantos, or as fault-related veins, mainly in two specific dolomite levels of the transit of Upper Ladinian–Lower Carnian of Lújar Nappe (Alpujarride Complex, Internal Betic Zones).

The mineralogy of the deposit is relatively simple consisting of fluorite, subordinate galena and gangue of dolomite. The host rock is mostly represented by dark massive dolomicrite and limestone, although it also might retain internal lamination. Rhythmic textures in host dolomites were also observed. This zebra texture consists of alternating black-white or geopetal white (footwall)-grey-black (hanging wall) centimetric bands, whose genesis was discussed by Merino and Canals (2011) and references therein. On some occasions the presence of saddle dolomite and ankerite were noticed, which is likely to be related to the last stage of dolomitization.

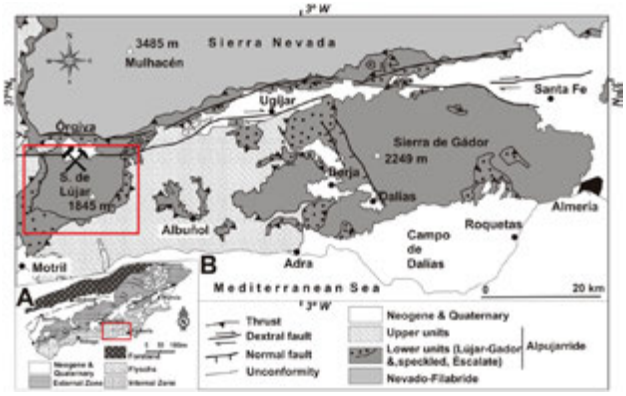


***Fig 1**. Geological map of Betic Cordillera with specified location of Lújar mine. Modified from Sanz de Galdeano and López (2014).*

In the mine the fluorite typically occurs as dark and light (white or purple) crystals, being the latter larger in size and free of impurities. Also, those two varieties may grow in parallel (alternating), developing centimetric zebra patterns ("*piedra indiana*") similar to those found in the dolomite host rocks ("*piedra franciscana*"). In addition to galena, the ore minerals contain minor amounts of pyrite, chalcopyrite, sphalerite, barite, quartz and phyllosilicate (illite). Finally, as supergene minerals goethite, malachite, azurite, hemimorphite and cerussite were identified.

FLUID INCLUSION DATA.

The microthermometric measures were performed using a Chaixmeca stage. Most of the fluid inclusions (FI) in dolomite gangue showed so small sizes that made their study a really difficult or impossible task. Both monophasic and biphasic FI were explored with no success. Neither was possible to obtain any data from dark band of fluorite, due to low visibility by transmitted light. On the contrary, in the light fluorite bands a great number of FI with sizes in the range of 4-30 μm (average 10 μm) were observed. From a total of 118 fluid

inclusion measurements (Fig. 2) we have distinguished four fluid inclusions assemblages (FIAs) of aqueous fluids in terms of homogenization temperature (Th), salinity and presence of CO_2. The first one (I) is represented by biphasic inclusions with 16-25 wt% NaCl eq. and Th of about 110-160ºC. The second population (II) clearly triphasic (liquid+vapour+halite), is characterized by both higher salinity (28-36 wt% NaCl eq.) and higher Th (180-250ºC). Ideally the composition of both FIAs could belong to the $NaCl+CaCl_2+H_2O$ system with traces of CO_2.

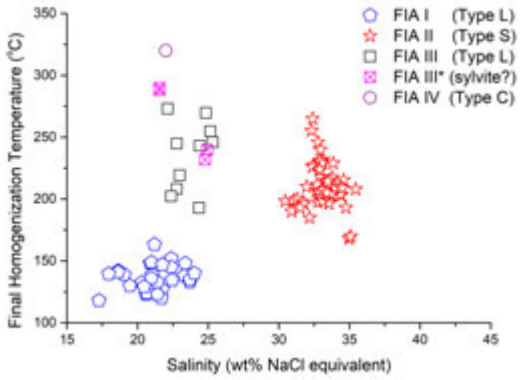


***Fig 2**. Th-salinity plot for fluid inclusions in fluorite from the Lújar deposits.*

The third group (III) is similar to the first one, but has higher Th and salinity (193-290ºC and 21-25 wt% NaCl eq.) and higher amounts of CO_2 (gas-rich biphasic inclusions). Occasionally, in some of these FI an additional solid phase has been observed. The temperature of melting of these daughter crystals (Tm) is around 120-135ºC (in contrast to 180-250ºC measured in FIA II), which might suggest the presence of sylvite. Finally, the fourth group (IV) brings together all triphasic inclusions with abundant CO_2 phase, moderate salinity and relatively high Th (16-27 wt% NaCl and up to 320ºC). Those last two groups have an ideal composition typical of more complex systems, such as $NaCl+CO_2+H_2O\pm H_2S(\pm CH_4)$.

RAMAN SPECTROSCOPY.

The micro Raman spectroscopic study of the more complex fluids has revealed the presence of variable amounts of CO_2 in most of the analyzed samples. In the case of hipersaline fluid inclusions (II), and biphasic (I and III), the amount of CO_2 does not exceed the 5-10 molar percent. On the contrary, in gas-rich inclusions (IV) (Fig. 3) this amount reach 13-40 molar percent. Besides, in both III and IV groups trace amounts of CH_4 and N_2 have been detected. The concentration of methane in these fluids was estimated in 1.8 molal and 3.1 molal respectively. The presence of H_2S in the IV population of inclusions, was previously suggested by the intense smell of the samples and by microthermometric criterias.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS.

On the base of the obtained data, the history of the deposit may be subdivided in four main phases: sedimentary, diagenetic, hydrothermal (dolomitization and ore deposition) and supergene.

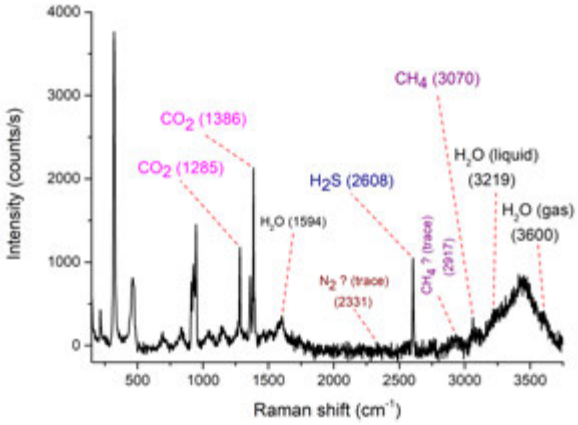


***Fig 3**. Micro-raman spectra of CO_2-H_2S-CH_4-N_2(?)-H_2O vapor phase of C-type fluid inclusion (population IV) from Lujar Mine.*

In reference to the hydrothermal episode, it consists in an early dolomitization of the host rocks (including the formation of "franciscana"), followed by the mineralization. The latter event evidences at least two replacement stages that confirm the epigenetic origin of the fluorite deposit. The first one, of relatively lower temperature and higher salinity, includes fluids I and II. Either their mixing triggered precipitation or represent discrete stages. It was probably syn-/pre-Alpine, related to Late Cretaceous beginning of deformation(?) The second event was of higher temperature (fluids III and IV), with moderate salinity and influenced by metamorphic fluids (CO_2 enrichment, sylvite(?) and authigenic illite). This second post-Alpine stage, might be related to the development of extensional faults (18-14 M.a) coeval with the formation of the Alpujarride Corridor during the Late Serravallian (13-12 Ma) or Late Miocene concurrent with the active volcanism (12-7 Ma) in the region. Interestingly, the galena from various prospects through the Sierra de Lújar display annealing textures that indicate that ores undergone deformation and vey low-grade metamorphism and that temperature locally could have reached higher values (Ilin, 2018).

REFERENCES.

Ilin, A. (2018): Mineralogía y microtermometría de los diferentes tipos de depósito de fluorita de "Mina Lújar" (Órgiva, Granada). Trabajo Fin de Master, Universidad de Granada. 47 p. *Unpublished.*

Merino, E., Canals, A. (2011): Self-accelerating dolomite-for-calcite replacement: self-organized dynamics of burial dolomitization and associated mineralization. Am J Sci., **311**, 573–607.

Sanz de Galdeano, C., López, A. (2014): Structure of the Sierra de Lújar (Alpujarride Complex, Betic Cordillera). Estudios Geológicos, **70(1)**, 1-14.

Preliminar study of a mineralization at Gallinero de Cameros (La Rioja, Spain)

Víctor Ingelmo-Ollero (1*), José Manuel Hernández Marchena (1), Samuel Noval Ruíz (1), Esther Álvarez Ayuso (2), Ascensión Murciego Murciego (1)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de los Caídos, s/n, 37008 Salamanca (España)
(2) Department of Environmental Geochemistry. IRNASA (CSIC). C/Cordel de Merinas, 40, 37008 Salamanca (España)
** corresponding author: ingoll97@gmail.com*

Palabras Clave: Cameros, Tenantita, Calcopirita, Arseniatos **Key Words:** Cameros, Tennantite, Chalcopyrite, Arsenates

INTRODUCTION

The Cameros Basin has a great mining tradition as evidenced by different documents and mining vestiges, however there are hardly any studies of mineralization. The stratigraphy of the basin consists in sequences of conglomerates, sands, muds and lacustrine limestone at the top. These sequences have been affected by a very low to low metamorphism during the Middle-Upper Cretaceous and no magmatic signs have been observed (Mas et al., 2002). The mining vestige is located in the vicinity of Gallinero de Cameros (La Rioja), and it consists of a collapsed pithead (Fig. 1A), situated in a silicified conglomerates and quartzites level coated by green and blue patinas, and a dump composed of several centimetric blocks of these rocks. The history of this mining evidence is uncertain because there are no documents in the Regional Historic Archive of La Rioja. The aim of this work was the preliminary study of the mineralization of this mine.

SAMPLES AND METHODS

The samples were obtained from a chosen block of the dump containing the aforementioned lithologies with disseminated millimetric metallic minerals and patinas as alteration products of them (Fig. 1B). Samples of host rocks, metallic minerals and patinas were examined by X-ray diffraction (XRD) at the X-ray Diffraction Service of the University of Salamanca. Five polished thin sections were obtained and studied by polarizing microscopy (transmitted and reflected light) and analyzed by electron microprobe (Al, Sb, As, S, Ca, Cu, Fe, Ag, Pb and Si). Two samples of the blue and green patina were metallized in gold to be observed and analyzed by scanning electron microscopy.

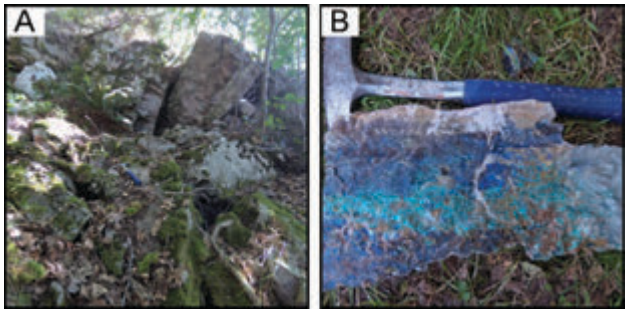


***Fig 1**. Collapsed pithead (A). Block with the blue and green patinas (B).*

RESULTS AND DISCUSSION

The phases detected by XRD in the host rocks were: quartz, albite, muscovite in quartzite and conglomerates, and, in addition, dolomite and calcite in these latter. Other minerals identified were tennantite ($Cu_{12}As_4S_{13}$) and azurite ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$), corresponding to the metallic mineral and the blue patina, respectively. Alotriomorphic tennantite (the most abundant mineral) and chalcopyrite ($CuFeS_2$) (which were both associated and isolated), a very scarce white phase and bornite (Cu_5FeS_4) appeared microscopically disseminated in quartzites and conglomerates. Chalcopyrite was surrounded and corroded by tennantite (Fig. 2). The white phase was only observed inside tennantite; occasionally, close to chalcopyrite, bornite was also found.

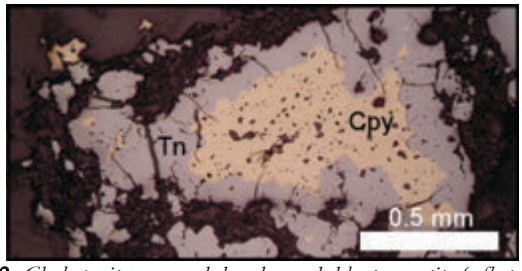


***Fig 2**. Chalcopyrite surrounded and corroded by tennantite (reflected light microscopy, uncrossed polarizers).*

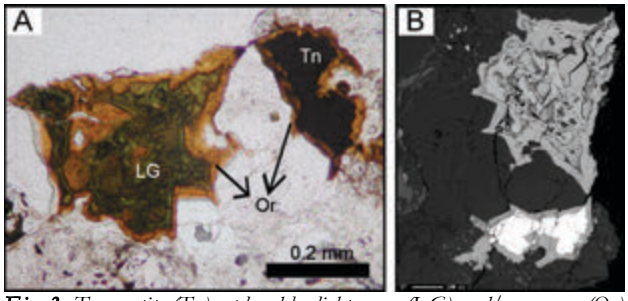


***Fig 3**. Tennantite (Tn) replaced by light green (LG) and/or orange (Or) phases in transmitted light microscopy, uncrossed polarizers (A) and backscattered electron image (B). Image B is rotated 90º with respect to image A.*

Tennantite was replaced pseudomorphically by isotropic and cracked orange and/or light green phases (Fig. 3A and B) in conglomerates and quartzites. Chalcopyrite was replaced pseudomorphically by ringed and cracked Fe (oxyhydr)oxides in quartzites (Fig. 4A and B) and, rarely, bornite and chalcopyrite borders were altered to covellite (CuS). Azurite and a dark green phase appeared associated filling small fractures in conglomerates and the latter also in quartzites filling small holes in tennantite.

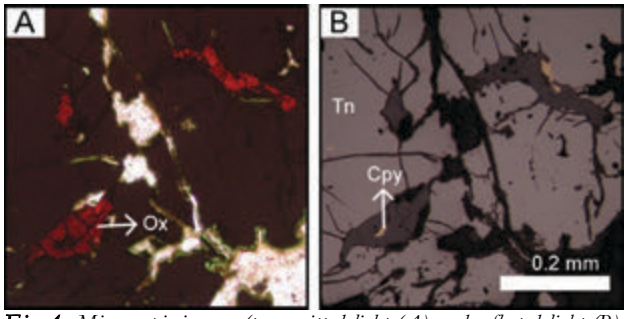


***Fig 4**. Microscopic images (transmitted light (A) and reflected light (B), uncrossed polarizers) of Fe (oxyhydr)oxides (Ox) replacing chalcopyrite (Cpy) inside tennantite (Tn).*

Spot chemical analysis of tennantite showed S, As and Cu contents (wt%) between 28.29 and 30.08, between 17.31 and 20.00, and between 42.45 and 44.88 respectively; other elements, Fe, Sb and Ag, were presented as trace (contents between 0.02 and 0.10). Chalcopyrite exhibited Fe contents between 29.52 and 30.32, S contents between 35.53 and 36.35, and Cu contents between 33.31 and 33.90; minor contents of Pb (0.18-0.24) and Sb (0.07-0.20) and trace of Ag (<0.04). The white phase presented Pb contents between 85.12 and 86.05, and S contents between 13.47 and 13.70, corresponding to galena (PbS), remarkable elements such as Fe (0.04-0.18), Cu (0.05-1.69), Sb (0.12-0.23) and Ag showed contents under the detection limit.

The analysis of the alteration products revealed that the main oxides of the light green phase (LG) were Fe_2O_3 whose contents (wt%) varied between 12.06 and 18.55, As_2O_5, between 23.52 and 32.53, and CuO, between 37.73 and 47.45, corresponding to Cu and Fe arsenates, similar to those studied by Borčinová Radková et al. (2017). The Fe (oxyhydr)oxides showed Fe_2O_3 contents between 60.07 and 62.12, in addition, exhibited high contents of CuO (16.53-22.20), As_2O_5 (1.37-9.60) and SO_3 (2.17-3.87), probably due to an adsorption process (Lindsey et al., 2015). Orange phases corresponded to Cu-Fe-Ca arsenates (CuO (wt%): 25.35-30.96, Fe_2O_3: 18.73-21.30, CaO: 7.35-9.14, As_2O_5: 29.17-30.95) and dark green phases to likely carbonate-arsenates of Cu and Ca (As_2O_5: 15.57-25.66, CuO: 47.28-50.59, CaO: 4.38-4.93).

Secondary electron images of the green patina (Fig. 5A) showed like-rosettes aggregates of platy crystals, whereas the image of the blue patina revealed botroidal aggregates (Fig. 5B). The analysis (wt%) on the green patina exposed C contents from 4.30 to 12.28, Ca contents between 2.98 and 4.79, Cu contents between 24.06 and 51.54, As contents from 9.88 to 16.23 and O contents from 29.50 to 44.81 (possible tyrolite), whereas the analysis on the blue patina presented C contents from 13.00 to 17.21, Ca contents between 1.49 and 2.45, Fe contents from 0.66 to 8.39, Cu contents from 8.15 to 18.92, As contents from 11.74 to 13.63 and O contents from 47.08 to 55.05 (possible carbonate-arsenates of Cu, Fe and Ca).

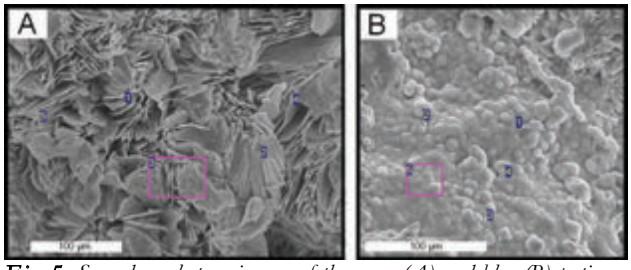


***Fig 5**. Secondary electron images of the green (A) and blue (B) patinas. Spot analyses (numbers) and area analyses (numbers with pink square).*

REFERENCES

Borčinová Radková, A., Jamieson, H., Lalinská-Voleková, B., Majzlan, J., Stevko, M., Chovan, M. (2017). Mineralogical controls on antimony and arsenic mobility during terahedrite-tennantite weathering at historic mine sites Spania Dolina-Piesky and L'ubietová-Svätodusná, Slovakia. American Mineralogist, 102 (5), 1091.1100.

Lindsay, M.B.J., Moncur, M.C., Brain, J.G., Jambor, J.L. Ptacek, C.J. and Blowes, D.W. (2015) Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings, Applied Geochemistry, 57, 157-177.

Mas, R., Benito, M.A., Arribas, J., Serrano, A., Guimera, J., Alonso, A. y Alonso-Azcárate, J. (2002) La Cuenca de Cameros: desde la extensión finijurásica-eocretácica a la inversión terciaria -implicaciones en la exploración de hidrocarburos. Zubía Monográfico, 14, 9-64, Logroño.

Desarrollos metodológicos para el estudio de nanominerales y nanopartículas de elementos de alto valor tecnológico en yacimientos minerales

Abigail Jiménez-Franco (1,2,3), José María González Jiménez (4*), Josep Roquè-Rosell (1,2), Joaquín A. Proenza (1,2), Fernando Gervilla (4), Fernando Nieto (4)

(1) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)
(2) Institut de Nanociència i Nanotecnologia, IN2UB Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal 645, 08028 Barcelona (España)
(3) Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Cd. de México (México)
(4) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18002, Granada, (España)

* corresponding author: jmgonzj@ugr.es

Palabras Clave: Nanopartícula, Nanomineral, Metales nobles, HRTEM. | **Key Words:** Nanoparticle, Nanomineral, Noble Metals, HRTEM.

INTRODUCCIÓN

Hasta hace aproximadamente una década, las nanopartículas y nanominerales eran unos auténticos desconocidos en el ámbito de los yacimientos minerales. Sin embargo, el progresivo desarrollo de técnicas analíticas más potentes ha permitido caracterizar partículas cada vez de menor tamaño, lo cual ha llevado aparejado una verdadera explosión de la *nanociencia* y sus posibles aplicaciones directas en los procesos tecnológicos o *nanotecnología*. Hay una demanda cada vez mas creciente de nanomateriales y nanoestructuras que son usados en campos tan diversos como las ciencias de la salud, el medioambiente, la industria aeroespacial o la electrónica. Entre los más demandados y caros están aquellos formados por, o que contienen, elementos del grupo del platino (EGP: Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd). Metales que, en conjunto con el Au, Ag, Co, Sc, In, Sb y las Tierras Raras (REE, por sus siglas en inglés) tienen un alto valor desde el punto de vista tecnológico (high-Tech por sus siglas en inglés) debido a su alto valor estratégico para el desarrollo humano

Los altos precios derivados de los costes directos del proceso de síntesis industrial de las nanopartículas de estos metales aseguran en un futuro cercano una escalada de sus precios y demanda global. Con el objeto de abaratar costes y asegurar una demanda continua, el encontrar nuevas fuentes naturales de nanopartículas de este tipo de metales de alto valor tecnológico es una demanda que no podemos desconsiderar en las ciencias de la Tierra. En el caso de yacimientos metálicos ello podría optimizar el rendimiento de yacimientos existentes y representar nuevas fuentes de estos metales. Con objeto de profundizar nuestro conocimiento sobre el tema, investigadores de la Universidad de Granada y de la Universidad de Barcelona, nos planteamos el desarrollo de un proyecto de investigación enfocado a la aplicación de herramientas para el análisis y caracterización de nanopartículas y nanominerales de metales nobles en muestras geológicas.

DESAFIO CIENTÍFICO-TÉCNICO

El *desafío científico* supuso, en una primera etapa, una prueba de validación en la cual pudiéramos estudiar nanominerales y nanopartículas de elementos de alto valor tecnológico en sistemas naturales (incluyendo yacimientos metálicos) con contenidos conocidos de estos elementos. Para ello focalizamos nuestros esfuerzos en el estudio de agregados de Au-Ag en lateritas de Republica Dominicana (Roqué-Rosell et al., 2018), y de minerales del grupo del platino en depósitos ortomagmáticos de Cr de la Serrania de Ronda en el sur de España (Baurier-Aymat et al., 2019, Roqué-Rosell et al., 2019). Un tercer caso de estudio fueron nanopartículas de Pt identificadas en enclaves ultramáficos del Macizo del Deseado en la Patagonia Argentina (González-Jiménez et al., 2019).

El *desafío tecnológico* conllevó la aplicación de instrumentación y de metodologías que permitieran el estudio de estas muestras geológicas a la nanoescala. Para ello, una vez que se llevó a cabo la caracterización por petrografía óptica y SEM, se prosiguió a la extracción de láminas electro transparentes susceptibles de ser observadas mediante microscopia electrónica de transmisión. Estas finas laminas de aproximadamente 10x15 µm y ~80 nm de grosor se obtuvieron aplicando sobre cada muestra un haz de iones focalizado usando un microscopio FIB (Zeiss® Neon40) perteneciente al Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala de Barcelona.

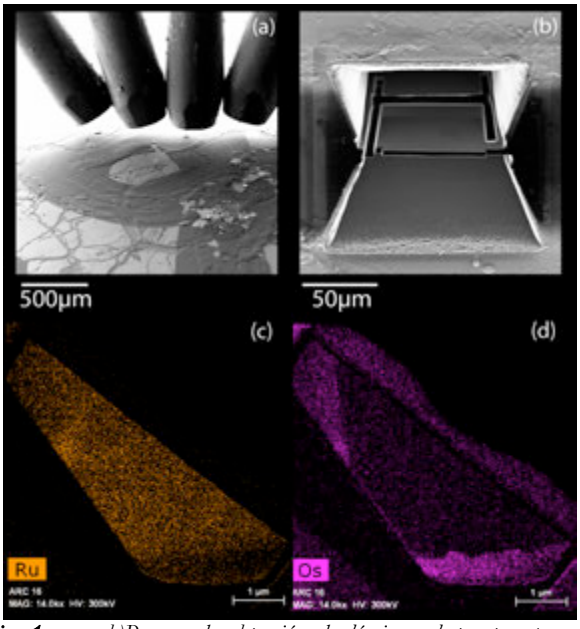


Fig 1*. a y b)Proceso de obtención de láminas electro transparentes mediante FIB (haz de iones focalizados), c y d) micro-mapeo composicional de Ru y Os de una lámina electrotrasparente del macizo de Ronda.*

Las láminas electrotransparentes se estudiaron con diferentes TEMs, en *los Centres Científics i Tecnològics, de la Universitat* de Barcelona, así como en el microscopio electrónico de alta resolución (HRTEM) TITAN ® en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Cuando una caracterización cristalográfica más precisa fue requerida (e.g. Roqué-Rosell et al. 2018, Roqué-Rosell et al. 2019) las muestras se analizaron bajo condiciones de difracción con precesión electrónica (PED), usando el sistema de NanoMEGAS®. La ventaja de la precesión (PED) es que disminuye los efectos dinámicos de la difracción electrónica convencional. Una vez obtenidos los patrones de PED, estos quedan registrados con una cámara. A partir de los patrones de difracción obtenidos se realiza la identificación de fase y orientación para cada patrón individual, a través de comparación con modelos generadas con el software Topspin®. El software además es capaz de producir mapas de fluctuación de la intensidad del haz transmitido denominados imágenes de campo claro virtual (VBF). Los mapas VBF son menos sensibles al contraste de difracción, los efectos de curvatura y proporcionan importante información de contraste de número atòmico. La adquisición combinada de patrones de difracción y VBF en estas condiciones facilita la observación de características tales como precipitados en grano o defectos estructurales.

CONCLUSIONES

La aplicación de las metodologías expuestas en el presente trabajo, que incluyen las técnicas de microscopia electrónica FIB/SEM/TEM junto con EDS y PED, supone un avance pionero a nivel nacional e internacional para el estudio de minerales y partículas convencionalmente considerados como "demasiado pequeños para estudiar". Al combinar la caracterización química (obtenida a partir del mapeo EDS) y la determinación de la estructura cristalina (obtenida a partir de PED) a escala submicrométrica, es posible definir las características cristalográficas como: determinación estructural, de orientaciones, dominios cristalinos y defectos. En el caso de estudio de los agregados de Au-Ag en lateritas, ha permitido interpretar un proceso de recristalización del Au movilizado sobre una aleación de Au-Ag. Por lo tanto, el enriquecimiento en Au de este no se debe al empobrecimiento en Ag de la aleación original, sino a la recristalización de Au secundario. Asimismo, en el caso de Ronda, por primera vez se ha podido observar en materiales geológicos el proceso de exsolución de fases de Os dentro de cristales de laurita (Ru_2S) producida por descomposición espinodal, proceso que sólo es posible observar mediante la combinación de TEM/PED. De igual manera, en el tercer caso de estudio, la combinación de FIB-HRTEM ha permitido confirmar por primera vez la formación de nanopartículas y nanominerales de Pt en magmas ultramáficos. Estos descubrimientos cambian ciertos paradigmas sobre los mecanismos de transporte y concentraciones de los metales nobles de alto valor tecnológico. De tal modo que abre un nuevo campo de discusión en el cual se replantea la posibilidad de que, en sistemas magmáticos de alta temperatura, el transporte de estos metales podría no tener lugar en forma de cationes disueltos en los fundidos silicatados, sino como clústers de varios cientos de átomos (i.e., nanopartículas), cuestionando el concepto de coeficientes de partición tan usados para explicar la concentración de este tipo de metales en yacimientos ortomagmáticos.

REFERENCIAS

Baurier-Aymat, S., Jiménez Franco, A., Roqué-Rosell, J., González-Jiménez, J.M., Gervilla, F., Proenza, J.A., Mendoza, J., Nieto, F. (2019): Nanoscale structure of zoned laurites from the Ojén ultramafic massif, southern Spain. *Minerals* **2019**, *9*(5), 288.

González-Jimenez, J.M., Roqué-Rosell, J., Jiménez-Franco, A., Tassara, S., Nieto, F., Gervilla, F., Baurier-Aymat, S., Proenza, J.A., Saunders, E., Deditius, A., Schilling, M., Corgne, A. (2019): Magmatic platinum nanoparticles in metasomatic silicate glasses and sulfides from Patagonian mantle xenoliths. Contrib. Mineral. Petrol. https://doi.org/10.1007/s00410-019-1583-5.

Roqué-Rosell, J., Portillo-Serra, J., Aiglsperger, T., Plana-Ruiz, S., Trifonov, T., Proenza, J.A. (2018): Au crystal growth on natural occurring Au—Ag aggregate elucidated by means of precession electron diffraction (PED). J. Crys. Grl., **483**, 228-235. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2017.11.031.

Roqué Rosell, J. Portillo Serra, T.H. Aiglsperger, S. Plana Ruiz, P.P. Das, J. Mendoza Gonzalvez, T. Trifonov, J.A. Proenza, Structural characterization and ab-initio resolution of natural occurring zaccariniite (RhNiAs) by means of Precession Electron Diffraction, Microchem. J. 148 (2019) 130–140. doi:10.1016/j.microc.2019.04.071.

Diagénesis salina de arcillas en niveles lacustres plio-pleistocenos ricos en materia orgánica de la Cuenca de Guadix-Baza (Cordillera Bética)

Juan Jiménez-Millán (1*), Isabel Abad (1), Francisco Juan García-Tortosa (1), Fernando Nieto (2)

(1) Departamento de Geología y CEACTierra, Unidad Asociada IACT, Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas, 23071, Jaén (España)
(2) Departamento de Mineralogía y Petrología e IACT, Universidad de Granada-CSIC. Fuentenueva s/n, 18002, Granada (España)
* corresponding author: jmillan@ujaen.es

Palabras Clave: illitización, niveles negros, diagénesis salina | **Key Words:** illitization, black sediments, saline diagenesis

INTRODUCCIÓN

La composición mineral y química de los sedimentos lacustres es el resultado del balance entre un conjunto de materiales detríticos y autigénicos que coexisten en la cuenca de depósito. Las condiciones extremas del medio (salinidad, Eh, pH, actividad microbiológica) pueden actuar como catalizadores de los procesos de neoformación y transformación de minerales en los sedimentos (Deocampo et al., 2017). Dichos procesos pueden condicionar la interpretación de la asociación mineral como indicadora de condiciones climáticas o ambientales. El presente trabajo aborda el efecto de las condiciones químicas y físicas extremas de los ambientes lacustres hipersalinos ricos en materia orgánica en el desarrollo de transformaciones minerales en sedimentos de la parte oriental de la Cuenca de Guadix Baza.

CONTEXTO GEOLÓGICO

El área de estudio se localiza en la parte oriental de la cuenca continental de Guadix-Baza. Esta cuenca tuvo un carácter endorreico desde su desconexión definitiva con el mar (en torno a 5,5 Ma) hasta hace aproximadamente 0,5 Ma. Durante el Plioceno y gran parte del Pleistoceno, el carácter endorreico del territorio y la actuación de la falla de Baza permitió el desarrollo de un gran lago en la mitad oriental de la cuenca, generándose importantes acumulaciones de sedimentos evaporíticos en ese sector con periodos especialmente salinos en el agua de la cuenca. Además de las litologías anteriores, en prácticamente todos los ambientes sedimentarios del sector oriental de la cuenca aparecen niveles de tonos oscuros, a veces prácticamente negros, con espesores desde unos pocos milímetros hasta varios decímetros constituidos por arcillas y limos con abundante materia orgánica. Sus edades, al igual que el conjunto de sedimentos endorreicos varían entre más de 4,5 Ma y 0,5 Ma. El presente trabajo se centra en los niveles que aparecen en la zona central de la Cuenca de Baza, en el afloramiento del Barranco del Agua. Este afloramiento se caracteriza por la presencia de una secuencia lacustre plio-pleistocena afectada por una de las ramas de la falla de Baza. En él predominan las capas carbonatadas masivas de color blanco de hasta 50 cm de espesor, con niveles laminados negros de arcillas y lutitas intercalados. Se identificaron y estudiaron 3 niveles negros en el bloque de muro de la falla y 5 niveles en el bloque de techo.

ASOCIACIÓN MINERAL

Los análisis de difracción de rayos X de los sedimentos carbonatados lacustres revelan la presencia de importantes cantidades de dolomita y un bajo contenido en cuarzo, calcita, feldespatos y filosilicatos. Los niveles oscuros se caracterizan por ser ricos en filosilicatos, cuarzo y feldespatos. Los diagramas de agregados orientados muestran que la asociación mineral de arcillas está formada mayoritariamente por un interestratificado illita-esmectita (I/S) con orden tipo R0 y contenido en capas de illita entre el 10 y el 30%, mica potásica y paragonita. También aparecen palygorskita, caolinita y clorita, aunque en cantidades menores. En las imágenes de microscopía electrónica de barrido se observa que la fase esmectítica con tamaño micrométrico es predominante (Fig. 1A). Algunos cristales de illita de pequeño tamaño aparecen intercalados en la microlaminación del sedimento. También se identifican fragmentos detríticos de mayor tamaño de moscovita, paragonita y clorita (Fig. 1B), agregados de caolinita (Fig. 1C) y abundantes restos vegetales (Fig. 1E) y framboides de pirita parcialmente oxidados a hematites (Fig. 1D). Se observó, además, la presencia de pequeños microcristales prismáticos de palygorskita con tamaño inferior a 1μm

en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (Fig. 1F).

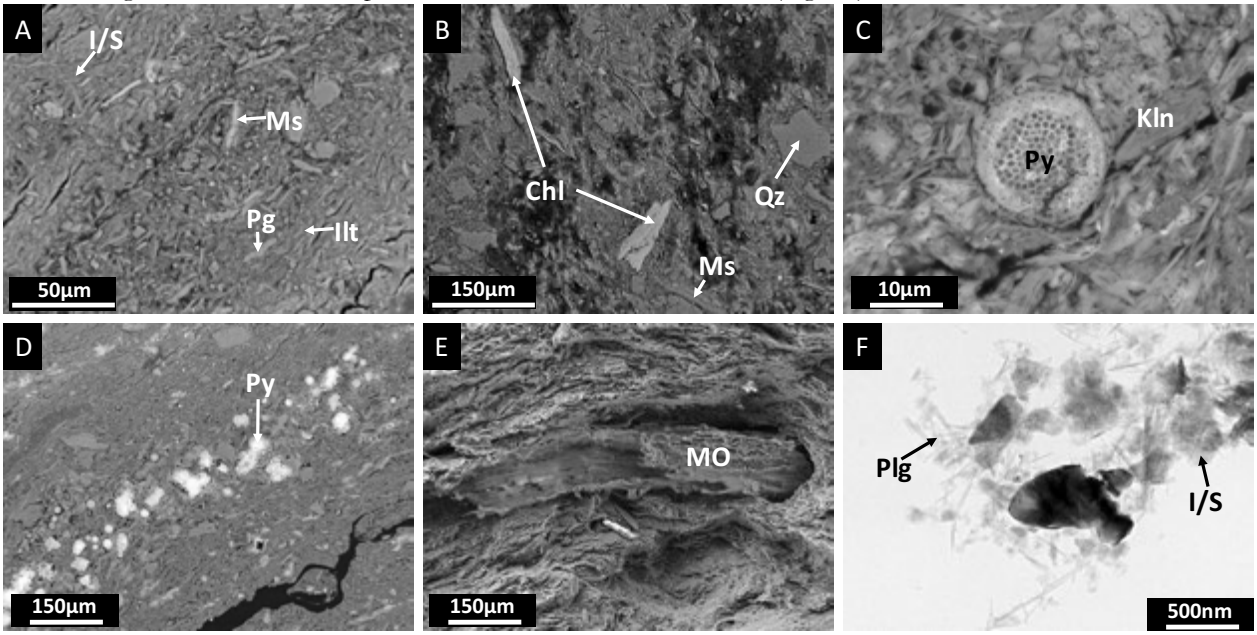


Fig 1. Imágenes de microscopía electrónica de sedimentos plio-pleistocenos de la Cuenca de Guadix-Baza. Ilt: illita; Ms: moscovita; Pg: paragonita; I/S: interestratificado illita-esmectita; Chl: clorita; Qz: cuarzo; Kln: caolinita; MO: materia orgánica; Py: pirita; Plg: paligorskita.

Los microanálisis AEM de la fase esmectítica se caracterizan por la incorporación de más de un átomo por formula unidad (normalizada a 11 oxígenos) de Fe+Mg y de hasta 0,42 de K interlaminar.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La existencia de niveles enriquecidos en filosilicatos y restos vegetales dentro de la secuencia carbonatada lacustre sugiere etapas de incremento de aportes detríticos asociados a periodos de mayor aporte de agua dulce al lago, probablemente relacionados con eventos climáticos de mayor humedad (Foerster et al., 2018), los cuales permitieron la meteorización, erosión, transporte y sedimentación de los materiales procedentes de los relieves circundantes. La presencia de cristales detríticos de feldespato, moscovita, paragonita y clorita, así como los agregados de caolinita, producidos por la hidrólisis de los anteriores, corresponde a este aporte húmedo en los sedimentos estudiados. Por otro lado, la presencia de framboides de pirita y de un interestratificado I/S enriquecido en Fe, Mg y K sugieren procesos de cristalización autigénica mediados por bacterias sulfo-reductoras durante o tras el depósito, que tuvieron un impacto importante en la composición del registro sedimentario. En un ambiente hidrológicamente restringido, como el del lago de la parte oriental de la Cuenca de Guadix-Baza, pueden desarrollarse salmueras evaporíticas de carácter hipersalino con alta proporción Mg/Ca. La presencia de pequeños cristales autigénicos de palygorskita es un indicador del proceso de enriquecimiento en Mg del fluido en contacto con los sedimentos detríticos, probablemente como consecuencia del avance progresivo hacia condiciones de mayor aridez (Hugget et al., 2016). Además, los procesos de reducción del Fe, especialmente en sedimentos ricos en materia orgánica, incrementan su concentración en dicha fase fluida. De esta forma, cuando la composición química de los fluidos reactivos se encuentra muy alejada de las condiciones de equilibrio de las arcillas detríticas, comienza un proceso de alteración salina en el que se favorece la formación de filosilicatos que incorporan Fe y Mg en la capa octaédrica. Por eso, la fase esmectítica, con desarrollo inicial de capas illíticas en los sedimentos negros podría representar la fase inicial de un proceso de illitización de baja temperatura. La incorporación de K estaría relacionada con la interacción de salmueras enriquecidas en dicho elemento.

AGRADECIMIENTOS

Grupos de investigación RNM-179 y RNM-325 de la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

Deocampo, D.M., Berry, P.A., Beverly, E.J., Ashley, G.M., Jarrett R.E. (2017): Whole-rock geochemistry tracks precessional control of Pleistocene lake salinity at Olduvai Gorge, Tanzania: A record of authigenic clays. Geology, **45**, 683–686.

Foerster, V., Deocampo, D.M., Asrat, A., Günter, C., Junginger, A., Krämer, K.H., Stroncikg, N.A., Trauth M.H. (2018): Towards an understanding of climate proxy formation in the Chew Bahir basin, southern Ethiopian Rift. Palaeogeo., Palaeoclimat., Palaeoecol., **501**, 111–123.

Huggett, J., Cuadros, J., Gale, A.S., Wray, D., Adetunji, J., (2016): Low temperature, authigenic illite and carbonates in a mixed dolomite-clastic lagoonal and pedogenic setting, Spanish Central System, Spain. Appl. Clay Sci., **132–133**, 296–312.

Estudio mineralógico y textural de paleosuelos lateríticos en la Formación Blesa (Barremiense, Subcuenca de Oliete, Teruel)

Elisa Laita (1*), Blanca Bauluz (1), Alfonso Yuste (1), Marcos Aurell (1), Beatriz Bádenas (1), José Ignacio Canudo (1)

(1) IUCA. Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009, Zaragoza (España)
* corresponding author: laita@unizar.es

Palabras Clave: Paleosuelos, Caolinita, Pisoides. | **Key Words:** Paleosoils, Kaolinite, Pisoids.

INTRODUCCIÓN

La Formación Blesa (Barremiense, Cretácico Inferior) es la primera unidad *synrift* de la subcuenca de Oliete (Teruel). En su parte inferior, está compuesta por sedimentos continentales siliciclásticos y carbonatados, depositados de manera discordante sobre calizas de diferentes unidades del Jurásico que presentan evidencias de karstificación. La Formación Blesa se inicia con lutitas de colores grisáceos a ocres y rojizos que presentan bioturbación por raíces y abundantes fósiles de vertebrados continentales. Estos materiales también incluyen de forma local lutitas y margas con pisoides ferruginosos que sugieren el desarrollo de un suelo laterítico sobre el sustrato jurásico (Aurell et al., 2018).

En este trabajo se exponen los resultados obtenidos del estudio mineralógico y textural de los paleosuelos lateríticos desarrollados en la base de la Formación Blesa en el entorno de la localidad de Alacón (Teruel, España). Estos paleosuelos están formados por una serie de niveles lutítico-margosos de 2 a 3,5 m de espesor que presentan tonos ocres-violáceos y que contienen abundantes pisoides ferruginosos de colores oscuros, compactos, con tamaños de 1 mm a 2 cm y con morfologías esféricas y ocasionalmente más elipsoidales.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Se muestrearon cuatro afloramientos en el entorno de Alacón de los que se tomaron muestras tanto de los paleosuelos como de los pisoides.

Para determinar las fases minerales presentes en ellos, se realizó un estudio cualitativo por difracción de rayos X (DRX) de la muestra total y de la fracción inferior a 2 □ 8 □□anto secada al aire como solvatada con etilenglicol a 60ºC durante 48 h). Una vez conocidas las fases minerales presentes en las muestras, se realizó una semicuantificación mineral utilizando los poderes reflectantes de Schultz (1964) y Biscaye (1965).

Posteriormente, láminas delgado-pulidas de las muestras fueron analizadas por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) utilizando imágenes de electrones retrodispersados (AsB y EsB) y análisis puntuales de tipo EDS. Las imágenes y los análisis químicos permitieron caracterizar la textura de las muestras a una mayor resolución y analizar la composición química de las fases presentes.

RESULTADOS

El estudio cualitativo por DRX junto con el estudio microscópico indica que los paleosuelos están formados principalmente por cuarzo, arcillas, óxidos e hidróxidos de hierro, titanio y aluminio y cemento carbonatado, fundamentalmente calcítico (y en ocasiones menores proporciones de dolomita). Entre los óxidos e hidróxidos se han identificado hematites, goethita, ferrihidrita, anatasa, rutilo, ilmenita y diásporo.

La figura 1 muestra la distribución mineral de base a techo, según el estudio semicuantitativo, en uno de los paleosuelos muestreados. Se observa que el contenido en arcillas y óxidos e hidróxidos disminuye conforme se asciende en la serie estratigráfica y que el de cuarzo aumenta (Fig 1). La caolinita es el mineral de la arcilla dominante en los tramos inferiores, sin embargo, hacia techo, la variedad de minerales de la arcilla aumenta, encontrándose illita, clorita y esmectita en los tramos superiores.

Los pisoides están formados por proporciones variables de hematites, goethita, ferrihidrita, anatasa, rutilo, ilmenita y maghemita (8-50%), cuarzo (1-16%) cemento carbonatado (40-80%), fundamentalmente calcítico, y proporciones menores de feldespato (1-3%).

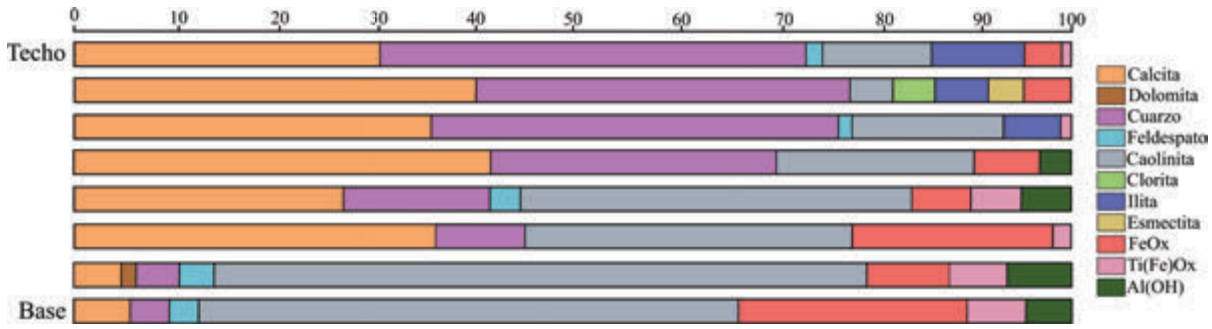


***Fig 1**. Esquema representativo del porcentaje presente de cada fase mineral de base a techo en uno de los afloramientos estudiados.*

El estudio por FESEM indica que la matriz de los paleosuelos está compuesta por arcillas y óxidos de hierro y/o titanio. La caolinita, el filosilicato más abundante, se presenta principalmente con morfologías platiformes sin orientación preferente, así como formando agregados más grandes de tipo "book" (Fig 2a), indicando un origen probablemente autigénico durante los procesos de edafización. También se distinguen fragmentos detríticos de cuarzo de diversos tamaños (10-300 □8 □□ C□ @□ . 08 09□: □ de calcita microesparítica que se encuentra cementando la matriz o rellenando cavidades.

La mayoría de los pisoides presentan un núcleo rodeado de una serie de envueltas concéntricas formadas por óxidos de hierro y/o titanio con contenidos variables de caolinita. En algunos casos, estas envueltas han sido reemplazadas por carbonato. En cuanto al núcleo, puede ser masivo, formado por óxidos de hierro y/o titanio y caolinita, o consistir en un fragmento de un pisoide previo en el que se distinguen las envueltas concéntricas originales (Fig 2b).

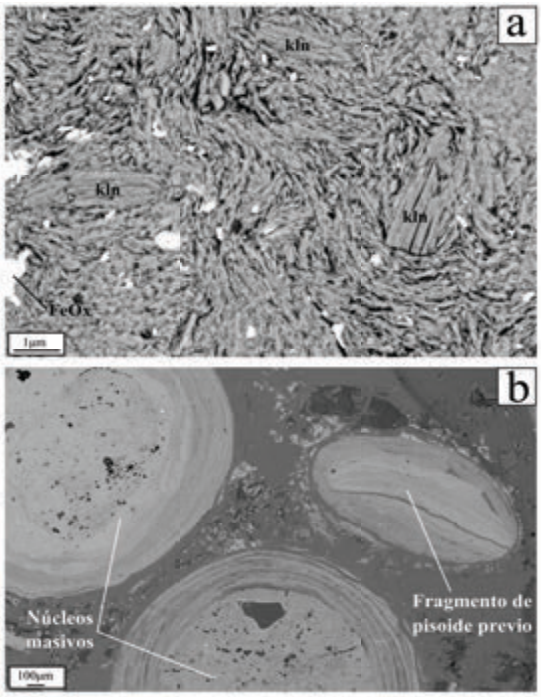


Fig 2. Imágenes de FESEM de la matriz de una de las muestras (a) y pisoides con diversos tipos de núcleos (b). kln=caolinita y FeOx=óxidos de hierro.

CONCLUSIONES

La composición mineral de los paleosuelos analizados confirma que se trata de suelos lateríticos que se forman en condiciones climáticas cálidas y húmedas. El mayor contenido en caolinita y óxidos en la parte inferior de los perfiles estudiados indica unas condiciones más favorables para la formación de estas fases minerales y, por tanto, una mayor intensidad de los procesos edáficos debido a una meteorización química más intensa. Por el contrario, el descenso en el contenido en arcillas y óxidos hacia el techo de las series, junto con el aumento de la variedad de arcillas, indicaría una meteorización química menos intensa. Esto podría estar relacionado con un cambio hacia condiciones de menor humedad y/o temperatura a nivel regional, quizás en relación con un cambio en las condiciones climáticas, o bien a factores locales, por lo que sería necesario ampliar el estudio a otras zonas.

La composición mineralógica y la textura de los pisoides indican que se habrían formado *in situ* durante el desarrollo del suelo. No obstante, la presencia de pisoides cuyo núcleo está formado por un fragmento de pisoides previos, indica que hubo procesos de reelaboración y, por tanto, que se produjeron varios episodios en el desarrollo de los paleosuelos. El abundante cemento esparítico tendría muy probablemente un origen diagenético, posterior al desarrollo de los suelos.

REFERENCIAS

Aurell, M., Soria, A.R., Bádenas, B., Liesa, C.L., Canudo, J.I., Gasca, J.M., Moreno-Azanza, M., Medrano-Aguado, E., Meléndez, A. (2018): Barremian synrift sedimentation in the Oliete sub-basin (Iberian Basin, Spain): palaeogeographical evolution and distribution of vertebrate remains. J. Iber. Geol., **44**, 285-308. DOI: 10.1007/s41513-018-0057-3.

Biscaye, P.E. (1965): Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and ocean. Geol. Soc. Am. Bull, **76**, 803-832.

Schultz, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre shale. USGS Professional Paper, **391-C**, 31.

Posibles fuentes de tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica (Huelva)

Rafael León (1*), Francisco Macías (1), José Miguel Nieto (1), Carlos Ayora (2).

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA). Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas s/n. 21071, Huelva (España)
(2) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), Jordi Girona 18, 08034 Barcelona.
* correspondingauthor: rafael.leon@dct.uhu.es

Palabras Clave: Residuo minero, Valorización, Materias Primas Críticas. | **Key Words:** Mining sludge, Valorization, Critical Raw Materials.

INTRODUCCIÓN

Las Tierras Raras (REE) junto con el Itrio (REY), han adquirido en los últimos años una gran importancia debido a sus aplicaciones tecnológicas, como son: su empleo en la fabricación de imanes permanentes de automóviles eléctricos y turbinas eólicas, su empleo en baterías y otros componentes de aparatos electrónicos, en tubos fluorescentes para iluminación LED, o su utilización en los campos de la tecnología nuclear (Absorción de neutrones), militar (Sonar naval, visión nocturna), aerospacial (aleaciones de aviones), y médica (Láseres quirúrgicos). La producción mundial de Óxidos de Tierras Raras (REOs) superó las 130.000 t en 2017, produciendo China el 80%. Este monopolio tuvo sus consecuencias en 2010, cuando los precios de los REOs aumentaron entre 10 y 30 veces su valor debido a la limitación de la exportación por parte de China. Esto llevó a que en 2011 la Unión Europea declarara a estos elementos como "Materias Primas Críticas" debido a su importancia en los campos de la industria y la tecnología, pero sobre todo por su alto riesgo de suministro; incentivado la búsqueda de nuevos yacimientos, nuevas fuentes y sustitutos que disminuyan la demanda a nivel mundial. Por otra parte, la Unión Europea exige a los estados miembros la consecución del buen estado ecológico de todas las masas de agua con anterioridad a la fecha límite de 2015 (con prórrogas de 6 años en casos especiales y hasta 2027 como máximo), mediante el establecimiento de la Directiva Marco del Agua (DMA) (Directiva 2000/60/CE). Esta reglamentación hace necesaria la eliminación o tratamiento de todos los vertidos contaminantes, como pueden ser los Drenajes Ácidos de Mina (AMD). La confluencia de estos dos factores abre la vía de la obtención de REY a partir de los residuos resultantes del tratamiento pasivo de los AMD (Ayora et al., 2016), tratamiento que mejoraría la calidad ecológica de las aguas y que además proporcionaría una posible fuente rentable de estos elementos. Esta rentabilidad es debida a que mientras las aguas naturales presentan concentraciones bajas en estos elementos, de decenas a centenas de pmol/L (Noack et al., 2014); en los AMD esta concentración se multiplica por varios órdenes de magnitud, alcanzando valores entre 4000 y 80000 pmol/L (Ayora et al., 2016).

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es una gran provincia metalogénica situada al Suroeste de la Península Ibérica, que históricamente ha sufrido una minería intensiva y casi continua. Esta fuerte explotación de los sulfuros ha producido una gran cantidad de residuos que generan alrededor de 1m^3/s de AMD en épocas de estiaje, descargándose una media de 80 t/año de REY (Ayora et al., 2016). Esta zona se convierte, por tanto, en un escenario ideal para el estudio de las REE y su origen, que puede determinar la existencia mayoritaria de REE ligeras (LREE), medias (MREE) o pesadas (HREE) y por consiguiente la rentabilidad de la valorización de los residuos debido a la diferencia de precio entre éstas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Tras una identificación previa de los puntos de vertido, se han realizado muestreos de los lixiviados ácidos situados en diferentes puntos de la FPI, comenzándose éstos en Febrero del 2013 y continuando en la actualidad, recogiéndose hasta la fecha un total de 130 muestras de AMD. En todos los muestreos se midieron *in situ* los parámetros físico-químicos (pH, ORP, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y T^a), y se tomaron muestras para su posterior análisis mediante ICP-OES e ICP-MS en el laboratorio de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva. Dichos datos han sido analizados posteriormente mediante el software estadístico Minitab, para realizar estudios de correlación entre los elementos y parámetros fisicoquímicos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de estos datos, se puede analizar la correlación de las REE con el resto de elementos contenidos en el AMD. Este estudio nos puede proporcionar una idea preliminar sobre el origen de las REE, en función de la mayor o menor afinidad de éstas con el resto elementos, que a su vez pueden ser asociados a diferentes litologías predominantes en la FPI.

En la Figura 1 se puede observar como las REE tienen altas-medias correlaciones entre sí y con otros elementos afines geoquímicamente, como son el Y o en menor medida el Sc. Además esta correlación es menor entre las LREE y las MREE-HREE. Por otro lado, la baja o nula correlación de estos elementos con parámetros fisicoquímicos como el pH, Eh o la conductividad eléctrica parece indicar que la acidez del medio y las condiciones redox no controlan la mayor o menor concentración de REE, y por tanto habría que pensar en factores geológicos como posible origen de éstas en el AMD y de la variabilidad observada en el patrón de distribución (León et al., 2018).

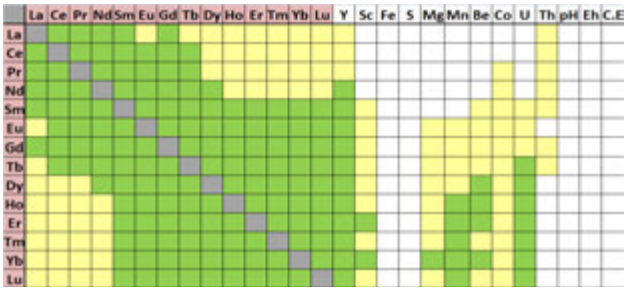


***Fig 1**. Matriz de correlación de REE con otros elementos y parámetros fisicoquímicos. Correlación: Verde: >0.75, Amarillo: 0.5-0.75, Blanco: <0.5.*

En cuanto a la correlación con elementos que nos puedan proporcionar información sobre el posible origen de las REE en el AMD, se pueden descartar a priori los sulfuros como posible fuente de REE, debido a la baja correlación de éstas con el Fe y S (entre otros elementos propios de los sulfuros). Sin embargo, existen otros elementos con los que las REE si tienen una media-alta correlación, siendo más fuerte hacia las HREE y más débil hacia las LREE. Algunos de estos elementos pueden ser asociados a rocas presentes en la FPI y por tanto nos indican varias posibles fuentes: Rocas pelíticas (Mg/Mn), rocas volcánicas ácidas (U/Th) o zonas con eventos tardíos de mineralización hidrotermal (Co/Be).

Un ejemplo de estos elementos con alta correlación es el U, en la figura 2 se representa en una gráfica de dispersión la concentración de este elemento frente al sumatorio de LREE, MREE y HREE. Se puede corroborar como la correlación aumenta desde las LREE (R^2: 0.228), hacia las MREE (R^2: 0.589) y HREE (R^2: 0.688). Además, también se puede observar otro detalle importante, y es que la baja correlación con las LREE se debe a que las muestras están divididas en dos grupos que tratados independientemente tienen una buena correlación (R^2: 0.577 con N=50 y R^2: 0.715 con N=42). Este patrón de aumento de correlación hacia los elementos más pesados y la existencia más o menos marcada de dos grupos en la dispersión con las LREE se repite en una parte importante del resto de elementos (Mn, Mg, Th, Be) y puede deberse a la existencia de al menos dos fuentes distintas para las REE de los AMD, una fuente que aporta gran cantidad del resto de elementos respecto a las REE y otra fuente que genera un AMD relativamente enriquecido en REE.

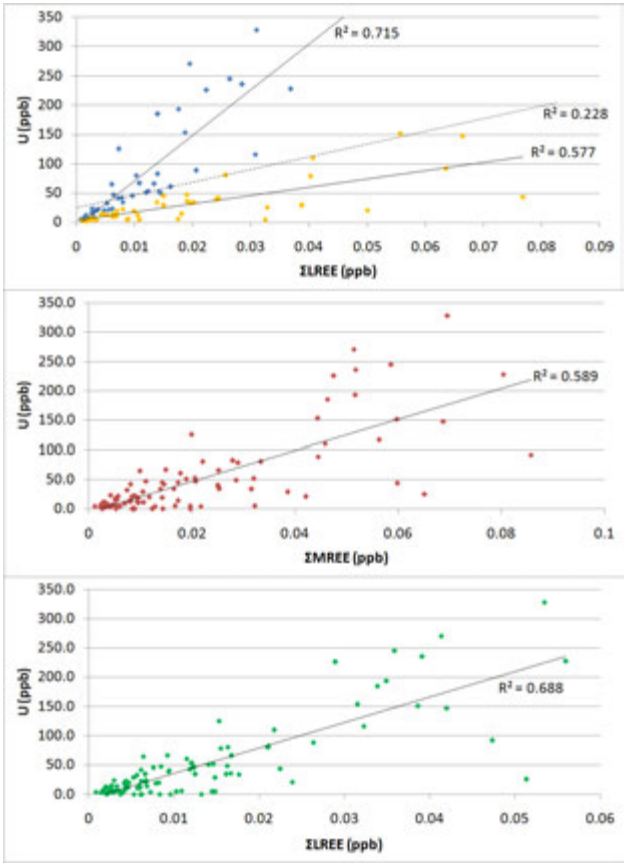


***Fig 2**. Gráfico de dispersión entre el U y la media de LREE, MREE y HREE.*

CONCLUSIONES

La variabilidad en la cantidad de REE contenidas en el AMD se debe fundamentalmente a factores geológicos. Así, su origen hay que buscarlo en algunas de las litologías predominantes en la FPI (Pelitas, rocas volcánicas ácidas o mineralizaciones tardías). Por otro lado, la división en dos grupos diferenciados nos indicaría que en la FPI existen al menos dos fuentes distintas de aporte. Por tanto, estudios próximos deberán ir enfocados a discernir en detalle para diferentes zonas cuál o cuáles de las rocas presentes constituyen el origen de las REE en los lixiviados ácidos.

REFERENCIAS

Ayora C., Macías F., Torres E., Lozano A., Carrero S., Nieto J. M., Fernández-Martínez A. and Castillo-Michel H. (2016): Recovery of rare earth elements and yttrium from passive-remediation systems of acid mine drainage. Environmental science and technology, 50(15), 8255-8262.

Noack C.W, Dzombak D.A. and Karamalidis A.K. (2014): Rare Earth Element Distributions and Trends in Natural Waters with a Focus on Groundwater. Environmental Science and Technology, 48, 4317-4326.

León R., Macías F., Nieto J. M., Ayora C. (2018): Variabilidad del patrón de distribución de tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica (Huelva). Macla 23, En prensa.

¿Qué es la glauconita?

Adrián López-Quirós (1*), Antonio Sánchez-Navas (1, 2), Fernando Nieto (1, 2), Carlota Escutia (1)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Universidad de Granada, 18100, Armilla, Granada (España)
(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18002, Granada (España)
* corresponding author: alquiros@iact.ugr-csic.es

Palabras Clave: Glauconia, Glauconita, Interestratificado glauconita-esmectita. | **Key Words:** Glaucony, Glauconite, Interestratified glauconite-smectite.

INTRODUCCIÓN

El término glauconítico (nomenclatura introducida por Odin y Fullagar, 1988) se emplea en los minerales que componen las facies de la glauconia (ver Odin y Létolle, 1980), para cubrir la serie completa de minerales relacionados genéticamente desde la esmectita rica en Fe hasta illita rica en Fe (mica glauconítica) (Figura 1).

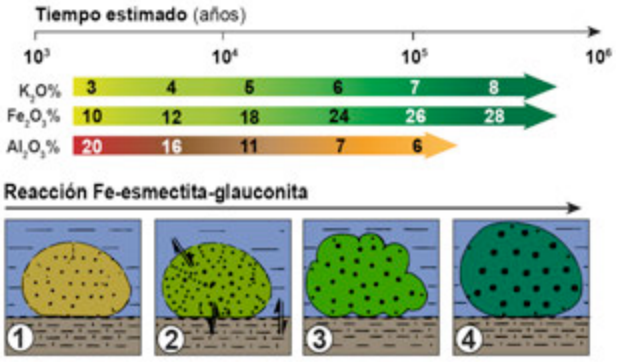


Figura 1. *Proceso de glauconitización (modificado de Odin y Fullagar, 1988). (1) etapa incipiente (esmectita férrica); (2) etapa poco evolucionada; (3) etapa evolucionada; (4) etapa altamente evolucionada (illita rica en Fe).*

La glauconita, en sentido estricto, se define como una mica dioctaédrica 2:1 rica en K y Fe^{3+}, con Al (o Fe^{3+}) tetraédrico generalmente > 0.2 átomos por fórmula unidad (a.p.f.u.) y R^{3+} octaédrico > 1.2 a.p.f.u. (Bailey, 1980; Odom, 1984). La IMA (Rieder et al., 1999) define la glauconita como un filosilicato rico en Fe, con déficit interlaminar, de color verde y fórmula genérica: $K_{0.8}R^{3+}_{1.33}\ R^{2+}_{0.67}Al_{0.13}Si_{3.87}O_{10}(OH)_2$, en el que $^{VI}R^{2+}/(^{VI}R^{2+}+^{VI}R^{3+}) \geq 0.15$ y $^{VI}Al/(^{VI}Al+^{VI}Fe^{3+}) \leq 0.5$.

La estructura de las micas, consiste en una lámina octaédrica intercalada entre dos láminas tetraédricas opuestas. Estas láminas forman una capa silicatada separada de las capas adyacentes por un espacio interlaminar. El potasio ocupa esta capa para neutralizar la carga. Cuando el contenido en K^+ o la carga interlaminar es superior a 0.7 a.p.f.u., el mineral 2:1 puede denominarse de 'tipo mica'. Por el contrario, si el contenido en K^+ es inferior a 0.7 a.p.f.u., el mineral 2:1 es un interestratificado de capas de 'tipo mica' y capas de esmectita con carga inferior. El objetivo principal de este estudio, por lo tanto, es investigar el carácter deficitario en potasio de la glauconita, así como contribuir con nuevas perspectivas al proceso de glauconitización.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para este estudio se han analizado muestras ricas en granos de glauconia del Eoceno terminal y Oligoceno-Mioceno, muestreados en el Ocean Drilling Program (ODP), Leg 113 Pozo 696B (testigos 57-56 y 51-52; Barker et al., 1988; Houben et al., 2013), ubicado en el Microcontinente de las Orcadas del Sur en el Mar de Weddell (Antártida).

Los granos de glauconia para el estudio se han analizado mediante técnicas de difracción de rayos-X (XRD) y métodos de microscopía electrónica (EPMA y HRTEM-AEM).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los diagramas de rayos-X de agregado orientado de los diferentes concentrados de granos de glauconia presentan reflexiones de glauconita con d_{001} ligeramente mayor de 10Å. Después del tratamiento con etilenglicol, el pico se divide en dos, a 9.8Å y ~11Å. Las imágenes de HRTEM corroboraron la presencia de paquetes de glauconita con un espesor de ~100 Å, y un espaciado interlaminar de d_{001}~10Å (Figura 2). La microtextura de los cristales de glauconita observados es comparable con la de las illitas (ej., Bauluz et al., 2013). A nivel reticular los paquetes de glauconita incluyen capas de esmectita poco cristalinas interestratificadas (Figura 2). Estos consisten en capas mixtas glauconita-esmectita (con orden tipo R3), compuesto principalmente por capas de tipo mica (>90%), pero que presentan siempre proporciones ligeramente variables de capas interestratificadas de esmectita (<10%). Las capas de esmectita interestratificadas son responsables de los

diferentes cambios observados por XRD en la posición del espaciado d_{001} de la glauconita.

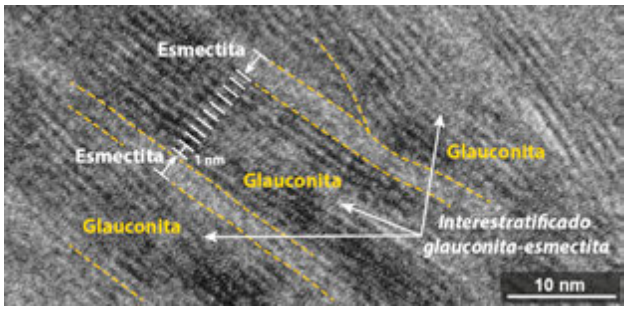


Figura 2. *Imagen reticular HRTEM, con paquetes bien definidos de interestratificados con orden tipo R3 de glauconita-esmectita.*

Los datos de EPMA (y AEM) revelaron una composición de K^+ entre 0.61 y 0.75 a.p.f.u. en la fórmula normalizada a O_{10} $(OH)_2$. Según Bailey (1980) y Rieder et al. (1999), los granos de glauconia analizados pueden considerarse formados por glauconitas maduras (evolucionadas). Los análisis muestran un contenido en K^+ ajustado al máximo descrito en la literatura. Sin embargo, el estudio detallado por XRD y HRTEM, revelan las características de un interestratificado mica-esmectita con más del 90% de capas de tipo mica.

La reacción esmectita-glauconita (glauconitización) constituye un proceso evolutivo controlado por un incremento de K^+ en el espacio interlaminar (Odin y Fullagar 1988), pero también por el incremento de la razón Fe^{2+}/Fe^{3+} (ej., Sánchez-Navas et al., 2008). En las muestras analizadas, los granos más evolucionados se caracterizan por un mayor contenido en K^+ y $^{VI}Fe^{3+}$, es decir de capas de tipo mica (glauconita) y un menor contenido en $^{VI}Fe^{3+}$ (esmectita) en el interestratificado glauconita-esmectita. Nuestros resultados constatan que la glauconita cristaliza a expensas de un precursor poco cristalino de esmectita férrica, y que estas transformaciones autigénicas de esmectita a glauconita vienen controladas por un déficit de carga octaédrica (Fe^{2+}/Fe^{3+}) gradualmente mayor, compensado por la absorción de K^+ en el espacio interlaminar.

CONCLUSIONES

Proponemos que el carácter deficitario en cationes interláminares definido por la IMA para la glauconita, se debe a la presencia de capas de esmectita interestratificadas, en lugar de ser una característica cristaloquímica intrínseca de los paquetes de mica. Por lo tanto, la glauconita debe considerarse como un interestratificado mica-esmectita con orden R3, o superior, rico en mica, con la consiguiente composición química específica, en lugar de una mica pura con déficit de K^+ en el espacio interlaminar. El término extremo compuesto por el 100% de capas tipo mica probablemente no se ha descrito en la naturaleza (al menos en los contextos glauconíticos habituales), pero su composición podría aproximarse a la de la celadonita.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha financiado por los Proyectos de Investigación CTM2014-60451-C2-1-P, CTM2017-89711-C2-1-P y CGL2016-75679P, del Ministerio de Economía y Competitividad de España. Los autores del trabajo agradecen a la Dra. M. Mar Abad (CIC-Universidad de Granada) por su inestimable ayuda en el uso del HRTEM y AEM.

REFERENCIAS

Bailey, S.W. (1980): Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee. Clay and Clay Minerals 28 (1), 73–78.

Barker, P.F., Kennett, J.P., et al. (1988): Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, 113. Ocean Drilling Program, College Station, Texas.

Bauluz, B. (2013): Clays in low-temperature environments. In: Minerals at the nanoscale. Nieto, F. and Livi F.T. (eds.). EMU notes in Mineralogy, 14, 181–209.

Houben, A.J.P., Bijl, P.K., Pross, J., Bohaty, S.M., Passchier, S., Stickley, C.E., Röhl, U., Sugisaki, S., Tauze, L., van de Flierdt, T., Olney, M., Sangiori, F., Sluijs, A., Escutia, C., Brinkhius, H. & the Expedition 318 Scientists (2013): Reorganization of Southern Ocean plankton ecosystem at the onset of Antarctic Glaciation. Science 340, 341–344.

Odin, G.S. & Fullagar, P.D. (1988): Geological significance of the glaucony facies. Green Marine Clays 45, 295–332.

Odin, G.S. & Létolle, R. (1980): Glauconitization and Phosphatization Environments: a Tentative Comparison. SEPM Special Publications 29, 227–237.

Odom, E. (1984): Glauconite and celadonite minerals. In: Bailey, S.W. (Ed.), Micas. Rev. Miner., vol. 13. Published by Mineralogical Society of America, Chelsea, MI, pp. 545–584 (Printed by Book Crafters, Inc.).

Rieder, M., Cavazzini, G., Dyakonov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P.V., Müller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J.-L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z. & Wones, D.R. (1998): Nomenclature of the micas. The Canadian Mineralogist 36, 905–912.

Sánchez-Navas, A., Algarra, A.M., Eder, V., Reddy, B.J., Nieto, F. & Zanin, Y.N. (2008): Color, mineralogy and composition of Upper Jurassic West Siberian glauconite: useful indicators of paleoenvironment. The Canadian Mineralogist 46, 1545–1564.

The role of dehydration of subducted serpentinites in the genesis of gold-rich magmatic-hydrothermal ore deposits

Claudio Marchesi (1, 2*), José María González-Jiménez (1), José Alberto Padrón-Navarta (3), Vicente López Sánchez-Vizcaíno (4), María Teresa Gómez-Pugnaire (1, 2)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, Avenida Fuentenueva s/n, 18071, Granada (Spain)
(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Universidad de Granada, Avenida de las Palmeras 4, 18100, Armilla, Granada (Spain)
(3) Géosciences Montpellier. CNRS-Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095, Montpellier (France)
(4) Departamento de Geología. Universidad de Jaén, Avenida Universidad s/n, 23700, Linares, Jaén (Spain)
* corresponding author: claudio@ugr.es

Palabras Clave: Cerro del Almirez, Deshidratación de serpentinitas, Oro, Subducción. | **Key Words:** Cerro del Almirez, Gold, Serpentinite dehydration, Subduction.

INTRODUCTION

Here we present a geochemical study of whole-rock concentrations of gold and other noble metals (Ir, Ru, Rh, Pt and Pd) in subducted serpentinites and their dehydration products, i.e. chlorite harzburgites, from Cerro del Almirez (southern Spain). The Cerro del Almirez massif exposes the arrested front of antigorite breakdown in high-pressure subducted serpentinites (Trommsdorff et al., 1998; Padrón-Navarta et al., 2011), which is one of the most important reactions that generate fluids in subduction zones (Ulmer and Trommsdorff, 1995). Hence, the concentrations of precious metals, including gold, in these rocks constitute a unique opportunity to evaluate the impact of serpentinization, subduction metamorphism and serpentinite dehydration on the metal budget of subducted mantle, and to constrain the role of serpentinite-derived fluids in the transfer of metals to the mantle wedge. We show that gold has been significantly partitioned into fluids released by the dehydration of serpentinites, thus providing a firm natural evidence of gold endowment in the source of arc magmas that may form gold-rich deposits. Additionally, we provide a direct application of our results to explain the source of gold in epithermal deposits currently under exploitation in southern Spain.

GEOLOGICAL BACKGROUND

Several ultramafic bodies are enclosed within metasediments in the upper section of the Nevado-Filábride Complex, the lowermost tectono-metamorphic unit of the Internal Zones of the Betic Cordillera (S. Spain). The Cerro del Almirez massif is the largest (~ 2 km^2) of these bodies and consists of ~ 200-m thick foliated antigorite serpentinites, with or without diopside, underlain by ~ 200-m thick chlorite harzburgites with granofels, spinifex-like or recrystallized texture. Chlorite serpentinites and antigorite-chlorite-orthopyroxene-olivine rocks locally form a (< 10-m thick) transitional zone between antigorite serpentinites and chlorite harzburgites (Padrón-Navarta et al., 2011). Minor lithologies are cm- to m-thick clinopyroxenites, meter-scale metadunites, titanian clinohumite-olivine veins and eclogitic (rodingite) boudins.

The transition between antigorite serpentinites and chlorite harzburgites at Cerro del Almirez is discordant to the serpentinite foliation and marks the front of antigorite breakdown to olivine + orthopyroxene + chlorite at ~ 1.8 GPa (~ 50-60 km depth) and 650 °C (Trommsdorff et al., 1998; López Sánchez-Vizcaíno et al., 2005; Padrón-Navarta et al., 2011). Serpentinization of the Cerro del Almirez ultramafic rocks occurred at the seafloor (Alt et al., 2012) and was followed by Alpine subduction to eclogite-facies conditions triggering the breakdown of antigorite in the Middle Miocene (~ 15 Ma) (López Sánchez-Vizcaíno et al., 2001). Finally, the ultramafic rocks of Cerro del Almirez were emplaced over enclosing metasediments along a major shear zone in transpressional regime (Jabaloy-Sánchez et al., 2015), and they were exhumed at high rate (~ 1.2 cm/yr^{-1}) during the Middle Miocene to Pliocene overall convergence between Europe and Africa (López Sánchez-Vizcaíno et al., 2001).

RESULTS

The noble metal concentrations (platinum-group elements –PGE- and Au) in the Almirez serpentinites and chlorite harzburgites are generally comparable to

those of Depleted MORB Mantle (DMM). Ruthenium in these rocks is slightly enriched relatively to Ir and Rh, as well as Pd relative to Pt. Noble metal concentrations in the Almirez rocks are rather heterogeneous except in diopside-bearing serpentinites that show low variability. Contents of Ir, Ru, Rh and Au in diopside-lacking and diopside-bearing serpentinites are similar, opposite to Pt and Pd that are generally more abundant in the latter. Spinifex-like chlorite harzburgites have PGE contents and fractionations similar to serpentinites; however, one of these samples is particularly rich in Pt and Pd (PPGE). Interestingly, Au in spinifex-like chlorite harzburgites is commonly less abundant than in serpentinites and is negatively fractionated relative to Pd, contrary to serpentinites. Recrystallized chlorite harzburgites are also relatively depleted in Au and have noble metals contents similar to spinifex-like chlorite harzburgites but are normally more fractionated**.**

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Variations of PGE in the Almirez serpentinites are in agreement with experimental results of mantle melting. However, diopside-bearing serpentinites have higher Pt and Pd abundances than diopside-lacking serpentinites and DMM, suggesting that these rocks gained PPGE after melting, probably during subduction.

Low-T seafloor serpentinization of diopside-lacking serpentinites by relatively S-poor fluids increased gold concentrations to notably higher Au/S values than in diopside-bearing high-T serpentinites, perhaps in concurrence with late seafloor weathering. In both serpentinite types, precipitation of hydrothermal sulfides on the seafloor triggered Au deposition due to loss of sulfide S in the fluid. However, high-T serpentinization was not responsible of the gold endowment in diopside-bearing serpentinites but this enrichment likely occurred during subduction by incorporation of pyroxenite sulfides, similar to Pt and Pd.

Relative depletion of gold in dehydrated chlorite harzburgites supports that antigorite-breakdown in subducted serpentinites released fluids rich in Au. These fluids were likely able to transfer gold, and possibly other metals, to the mantle wedge of the upper plate, i.e., the allochtonous Alboran Domain. This process may explain the origin of gold-rich hydrothermal deposits in the eastern Betic Cordillera. In this scenario, subduction and dehydration of serpentinites may have enriched in gold the subcontinental lithospheric mantle (SCLM) of the Alboran Domain, which later underwent partial melting and melt infiltration triggered by the well-documented Cenozoic asthenospheric upwelling in the western Mediterranean. Melting of the SCLM of the Alboran Domain -pre-enriched in gold by slab fluids liberated via subduction of Nevado-Filábride serpentinites- likely led to the formation of metal-rich magmas. These magmas may then have evolved to Neogene calcalkaline melts that separated fluids responsible of gold epithermal mineralization in southeastern Spain.

REFERENCES

Jabaloy-Sánchez, A., Gómez-Pugnaire, M.T., Padrón-Navarta, J.A., López Sánchez-Vizcaíno, V., Garrido, C.J. (2015): Subduction- and exhumation-related structures preserved in metaserpentinites and associated metasediments from the Nevado-Filábride Complex (Betic Cordillera, SE Spain). Tectonophysics, **644-645**, 40-57.

López Sánchez-Vizcaíno, V., Rubatto, D., Gómez-Pugnaire, M.T., Trommsdorff, V., Müntener, O. (2001): Middle Miocene high-pressure metamorphism and fast exhumation of the Nevado-Filábride Complex, SE Spain. Terra Nova, **13**, 327-332.

López Sánchez-Vizcaíno, V., Trommsdorff, V., Gómez-Pugnaire, M.T., Garrido, C.J., Müntener, O., Connolly, J.A.D. (2005): Petrology of titanian clinohumite and olivine at the high-pressure breakdown of antigorite serpentinite to chlorite harzburgite (Almirez Massif, S. Spain). Contrib. Mineral. Petrol., **149**, 627-646.

Padrón-Navarta, J.A., López Sánchez-Vizcaíno, V., Garrido, C.J., Gómez-Pugnaire, M.T. (2011): Metamorphic record of high-pressure dehydration of antigorite serpentinite to chlorite harzburgite in a subduction setting (Cerro del Almirez, Nevado-Filábride Complex, Southern Spain). J. Petrol., **52**, 2047-2078.

Trommsdorff, V., López Sánchez-Vizcaíno, V., Gómez-Pugnaire, M.T., Müntener, O. (1998): High pressure breakdown of antigorite to spinifex-textured olivine and orthopyroxene, SE Spain. Contrib. Mineral. Petrol., **132**, 139-148.

Ulmer, P. & Trommsdorff, V. (1995): Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. Science, **268**, 858-861.

Registro de eventos contaminantes en los sedimentos del humedal salino de Laguna Honda (Jaén, España)

Antonio Medina-Ruiz (1*), Juan Jiménez-Millán (1), Isabel Abad (1), Rosario Jiménez-Espinosa (1)

(1) Departamento de Geología y CEACTierra, Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas, 23071, Jaén (España)
* corresponding author: medina@ujaen.es

Palabras Clave: Materia Orgánica, Sulfuros, Contaminación | **Key Words:** Organic matter, Sulfides, Contamination

INTRODUCCIÓN

Los humedales salinos tienen una importante influencia geoquímica sobre la evolución de los recursos hídricos, la dinámica ecológica y las actividades económicas de numerosas regiones. Se ubican en regiones áridas y semiáridas, vulnerables a la contaminación, cuyas entradas al sistema son la precipitación y la escorrentía superficial y/o subterránea, y la principal salida es la evapotranspiración. Los solutos presentes pueden proceder de la precipitación directa en la cuenca por circulación de escorrentía superficial y subsuperficial y subterránea. Se trata, por tanto, de sistemas complejos y dinámicos en los que los procesos físicos y biogeoquímicos controlan la evolución química del agua del humedal, del agua subterránea, de sus sedimentos y de las comunidades de organismos del ecosistema.

La composición mineral y química de los sedimentos lacustres es el resultado del balance entre un conjunto de procesos detríticos y autigénicos que ocurren en la cuenca de depósito. Las condiciones de salinidad, Eh, pH y actividad microbiológica determinan la neoformación y transformación de minerales esenciales en la regulación de los ciclos biogeoquímicos. Así, los sedimentos son receptores naturales de contaminantes hidrófobos y persistentes (tales como algunos metales pesados o de transición). Alteraciones fisicoquímicas de las condiciones ambientales pueden incidir en el comportamiento del sedimento, promoviendo la captación, degradación y transformación de contaminantes disueltos en las aguas o, por contra, motivando la liberación de dichos contaminantes, previamente acumulados, hacia las aguas intersticiales, lo que aumenta su biodisponibilidad y su toxicidad. Muchos de estos metales pueden acumularse en los sistemas biológicos. Por ejemplo, el Cu es un nutriente esencial en concentraciones bajas, pero su exceso es tóxico para peces y muchas especies de invertebrados (Jing & Kjellerup, 2018).

En esta comunicación se describe el registro de un evento de contaminación por Cu en los sedimentos del humedal salino de Laguna Honda (provincia de Jaén), poniendo de manifiesto el papel que pueden ejercer los sulfuros de Fe de los sedimentos en la atenuación natural de los compuestos contaminantes procedentes de actividades antrópicas.

CONTEXTO REGIONAL

La Laguna Honda se encuentra en el término municipal de Alcaudete (Jaén). Es un sistema morfogenético kárstico por disolución de evaporitas. La alimentación hídrica es de tipo mixto, con aguas subterráneas y superficiales. Presenta un hidroperiodo semipermanente. Las litologías principales son arcillas, margas y yesos triásicos, con núcleos aislados de materiales carbonatados. La zona más profunda se ubica en su extremo sur (1,5 m). El grado de mineralización de sus aguas puede alcanzar concentraciones hipersalinas, con una salinidad media de 29 g/l en los períodos de estiaje (Consejería de Medio Ambiente 2005).

ASOCIACIÓN MINERAL DE LOS SEDIMENTOS

Los materiales depositados en el humedal salino de Laguna Honda son sedimentos microlaminados, de tamaño de grano muy fino en los que se identifican bandas de color oscuro que se caracterizan por la presencia de abundantes restos vegetales. Los análisis de difracción de rayos X y las imágenes de microscopía electrónica de barrido revelan que los sedimentos están formados mayoritariamente por cuarzo, calcita, dolomita, illita y clorita, apreciándose en algunos casos cantidades significativas de yeso, halita y feldespatos (Figs. 1A y 1B), así como cantidades menores de hematites, zircón, rutilo e ilmenita. De forma dispersa, aparecen microcristales y framboides de sulfuros en

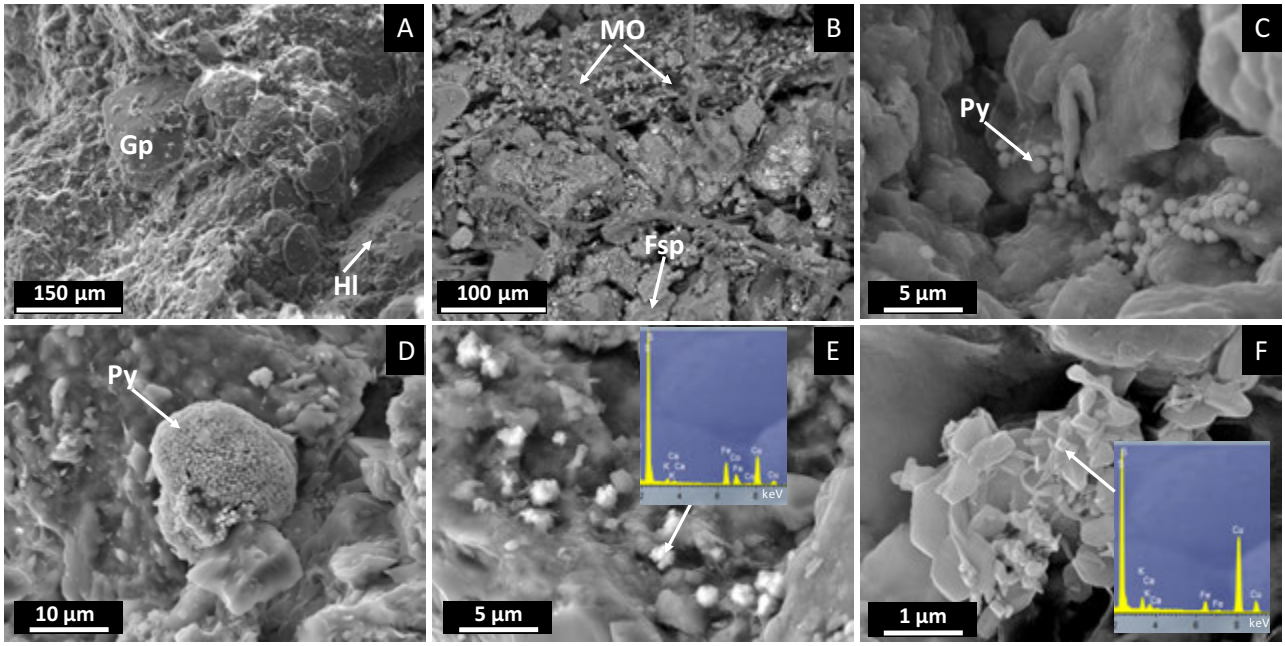


Fig 1. Imágenes de microscopía electrónica de sedimentos del humedal salino de Laguna Honda. Gp: yeso; Hl: halita; Fsp: feldespato; MO: materia orgánica; Py: pirita.

zonas ricas en restos vegetales (Fig. 1B). Los más comunes son pequeños cristales idiomorfos de pirita, framboides y agrupaciones de framboides de pirita (Fig. 1C y 1D). En algunas muestras, los microanálisis EDS revelan la presencia de sulfuros con cantidades variables de Cu dispersos en el sedimento (Fig. 1E y 1F).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La formación de sulfuros autigénicos en sedimentos superficiales de lagos puede producirse por saturación en la concentración de algunos iones en fluidos intersticiales y por procesos asociados a la descomposición de materia orgánica y a la actividad microbiana (Vuillemin et al., 2013). Las aguas sulfatadas-cálcicas de Laguna Honda aportan el S necesario para su formación. La clorita y la hematites podrían ser la fuente de Fe. Los cristales y concreciones de pirita en los sedimentos ricos en restos vegetales de este humedal sugieren que su formación estuvo asociada al desarrollo de condiciones reductoras por la descomposición de la materia orgánica y la actividad microbiana. El desarrollo de framboides se relaciona con la agregación de microcristales por atracción magnética.

Debido a su elevada capacidad de fijación de los elementos traza, los sulfuros son las principales fases sólidas que controlan la concentración de contaminantes en sedimentos en ambientes reductores. Estos metales pueden reemplazar al Fe para formar sulfuros de otros metales, reduciendo de este modo su biodisponibilidad (Yu et al., 2001). La variación de la cantidad de Cu en los sulfuros observados en el sedimento de Laguna Honda sugiere que en su formación pudieron estar implicados procesos autígenicos, de reemplazamiento o de adsorción. De este modo, la neoformación de sulfuros de Cu, junto al reemplazamiento y la adsorción sobre la pirita determinarían la movilidad y potencial toxicidad del Cu y otros metales asociados.

Los resultados de esta comunicación revelan que los sedimentos salinos ricos en materia orgánica pueden actuar como sumideros capaces de fijar la contaminación por metales de transición que producen las prácticas agrícolas del entorno. De este modo, el diseño de dispositivos que reproduzcan dichas condiciones podría constituir una estrategia basada en soluciones naturales, capaz de tener un impacto positivo en la conservación y protección del patrimonio natural de los humedales salinos sometidos a una intensa presión agrícola.

AGRADECIMIENTOS

Grupo de investigación RNM-325. Contrato de Garantía Juvenil de la Junta de Andalucía (Código SNGJ_JINV_EI_066)

REFERENCIAS

Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía (2005): Caracterización ambiental de Humedales en Andalucía.http://www.juntadeandalucia.es.

Jing, R. & Kjellerup B.V. (2018): Biogeochemical cycling of metals impacting by microbial mobilization and immobilization. J. Env. Sciences., **66**, 146-154.

Vuillemin A, Ariztegui D, De Coninck A.S., Lücke A, Mayr C, C. J. Schubert CJ, The PASADO Scientific Team (2013) Origin and significance of diagenetic concretions in sediments of Laguna Potrok Aike, southern Argentina. J. Paleolimnol., **50**, 275–291.

Yu KC, Tsai LJ, Chen SH, Ho ST. (2001): Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. Water Res., **35**, 4086–4094.

Estudio de allanitas en lamprófidos calcoalcalinos mediante SEM

Esteban Mellado (1*) y Mercè Corbella (1)

(1) Departament de Geologia, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra (España)
* e-mail: esteban.mellado@e-campus.uab.cat

Palabras Clave: Allanita, Lamprófido, Les Guilleries. | **Key Words:** Allanite, Lamprophyre, Les Guilleries.

RESUMEN

La allanita es un mineral del grupo de las epidotas rico en tierras raras livianas y es una fase accesoria común en rocas ígneas, metamórficas, metasomáticas y sedimentarias. Su fórmula estructural general es $A_2M_3(SiO_4)(Si_2O_7)(O,F)(OH)$, en la que A= Ca, Sr, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Th, REE^{3+}, U y M= Al, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}, Mg, Cr^{3+} y V^{3+} (Deer et al. 1986). Hay dos posiciones A estructuralmente diferentes, A(1) y A(2), con números de coordinación diferentes, y también tres posiciones M diferentes, M(1), M(2) y M(3), todas con coordinación octaédrica (Dollase 1971). Las tierras raras trivalentes se alojan en los sitios A, comúnmente compensadas por la incorporación de un catión divalente (Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg) en la posición M.

La variación composicional de las allanitas ha sido estudiada en granitoides, dioritas, gabros, rocas volcánicas acidas y rocas metamórficas con diversos grados de metamorfismo (Giere y Sorensen 2004). Sin embargo, hay muy pocos estudios en rocas ígneas potásicas como son los lamprófidos calcoalcalinos. Si bien se ha mencionado la presencia de este mineral en varios estudios, sus características petrográficas y su variación composicional aún no han sido estudiadas extensamente. En este trabajo se caracterizan, mediante microscopio electrónico, allanitas presentes en los lamprófidos calcoalcalinos que intruyen granitoides y rocas metasedimentarias del macizo paleozoico de Les Guilleries (Cordilleras Costero Catalanas).

METODOLOGÍA

Para el estudio de las allanitas se han utilizado microsocpios ópticos del Departament de Geologia de la UAB y microscopio electrónico del Servei de Microscopia de la UAB. Concretamente se han utilizado las imágenes obtenidas por electrones retrodispersados, BSE (backscattered electron) y los espectros de dispersión de energía, EDX (Energy-dispersive X-ray).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han distinguido allanitas en todas las muestras analizadas, comúnmente en forma de pequeños cristales aislados en la matriz, afectados variablemente por una alteración de albita y/o clorita. También se observan algunas en contacto con fenocristales de clorita y otras asociadas a vetillas. En las imágenes de BSE en el microscopio electrónico las allanitas contrastan con las epidotas y demás silicatos por su mayor brillo debido a su contenido en tierras raras, de mayor masa atómica (Fig. 1A-B).

Se observan dos tipos de allanitas según su morfología y textura. Unas allanitas presentan cristales subidimórficos y zonados, con tamaños que varían entre 20 y 80 μm. Presentan un núcleo enriquecido en tierras raras livianas y un empobrecimiento gradual hacia los bordes, comúnmente bordeado por epidota (Fig. 1A). Estas allanitas parecen tener un origen magmático.

Otras allanitas se presentan siempre dentro de vetillas de epidota, en forma de pequeños núcleos con una gradación radial a epidota (Fig. 1B). El tamaño de los cristales varía entre 2 y 100 μm. Estas allanitas podrían tener un origen hidrotermal.

Composicionalmente los dos tipos de allanita son similares, generalmente con mayor cantidad de Fe que de Al, ambas enriquecidas en Ce más que en La y contienen menos Nd (Fig 1C-D). Sin embargo, las allanitas asociadas a las vetillas de epidota están comúnmente menos enriquecidas en tierras raras livianas que las allanitas de posible origen magmático. Según la clasificación de Armbruster et al. (2006) para los minerales del grupo de las epidotas, estas características corresponderían a ferriallanita-(Ce). No obstante, la presencia de titanio en algunos de los análisis podría indicar que correspondería a una especie aún no descrita.

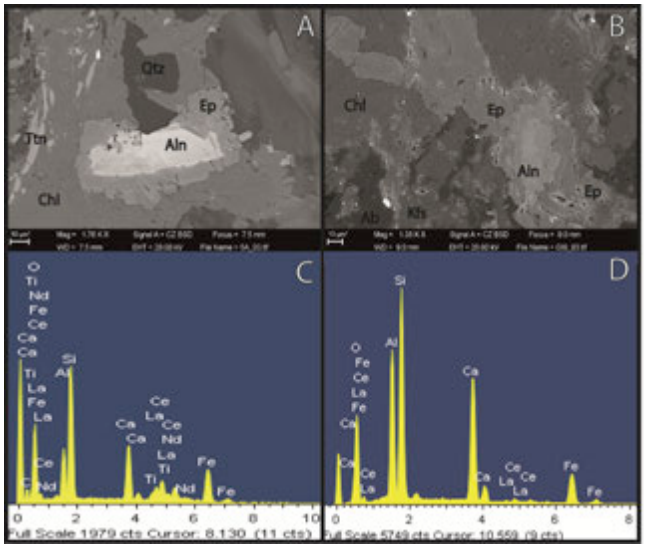


***Fig 1**. A) y B): Imágenes BSE de allanitas de posible origen magmático e hidrotermal, respectivamente. C) y D): Espectros EDX del núcleo de las allanitas de la figuras A y B, respectivamente. Ab: albita, Aln: allanita, Chl: clorita, Ep: epidota, Kfs: feldespato potásico, Qtz: cuarzo, Ttn: titanita.*

REFERENCIAS

Armbruster, T., Bonazzi, P., Akasaka, M., Bermanec, V., Chopin, C., Giere, R., Heuss-Assbichler, S., Liebscher, A., Menchetti, S., Pan, Y., Pasero, M. (2006): Recommended nomenclature of epidote-group minerals. Eur. J, Mineral., 18, 551–567.

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1986): Rock-forming minerals, vol. 1B: Disilicates and ringsilicates (2nd edition). Longman, Harlow, United Kingdom.

Dollase, W.A. (1971): Refinement of the crystal structures of epidote, allanite and hancockite. Am. Mineral., 56, 447-464.

Giere, R., Sorensen, S. (2004): Allanite and other REE-rich epidote-group minerals. Volume 56 of Reviews In Mineralogy & Geochemistry. Epidotes, Washington, pp. 431–493.

Aplicación de la tecnología Sustrato Alcalino Disperso (DAS) para tratar los lixiviados ácidos de la balsa de fosfoyesos de Huelva

Ricardo Millán-Becerro(1*), Carlos R. Cánovas (1), Rafael Pérez-López (1), Francisco Macías(1)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA). Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n, 21071, Huelva (España)
* corresponding author: ricardo.millan@dct.uhu.es

Palabras Clave: Fosfoyeso, Salidas de Borde, Sistema de Tratamiento Alcalino | **Key Words:** Phosphogypsum, Edge Outflows, Alkaline Treatment System

INTRODUCCIÓN

Los fosfoyesos derivados de la industria de fertilizantes fosfatados de Huelva son unos de los principales residuos sólidos que actúan como fuente de contaminación continua al Estuario de Huelva. Este residuo está depositado en una balsa que ocupa una extensión de 1200 ha y contiene 100 Mt de fosfoyesos. Dicha balsa se localiza sobre las marismas saladas del río Tinto, a menos de 1 km de la ciudad de Huelva.

La balsa de fosfoyesos es una fuente de contaminación por el ácido fosfórico residual que no pudo ser separado durante el proceso industrial y que ocupa el espacio intersticial del residuo. El fosfoyeso se encuentra apoyado directamente sobre suelo de marisma sin ningún tipo de aislante, lo cual provoca que el agua intersticial ácida y cargada de contaminantes se retenga en profundidad y se desplace lateralmente hasta emerger en el talud como 'salidas de borde' que descargan su contaminación al estuario (Pérez-López et al., 2016).

El objetivo de este estudio es desarrollar un sistema de tratamiento efectivo para las descargas procedentes de la balsa, a fin de minimizar la carga de contaminantes que alcanzan al Estuario de Huelva. En este sentido, se estudia la posible aplicación del sistema Sustrato Alcalino Disperso (DAS) a una salida de borde de la balsa de fosfoyesos. Esta tecnología ha sido ampliamente testada en la mitigación de la contaminación por drenajes ácidos de mina (Nieto et al., 2015).

METODOLOGÍA Y MATERIALES

Se tomó una muestra de salida de borde con un recipiente de polietileno estéril. In situ, se analizaron pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (ORP) y temperatura, con un equipo portátil multiparamétrico CRISON©. En el laboratorio, se construyó un sistema DAS constituido por las siguientes partes: (1) un tanque de almacenamiento (5000 cm^3) para el lixiviado ácido conectado a una bomba peristáltica que conduce el agua a razón de 0.3 mL/min por una tubería hasta (2) una columna reactiva con un volumen de 568 cm^3 rellena con material reactivo DAS (mezcla 80% virutas de madera y 20% polvo de magnesia), la cual está conectada en serie con (3) un decantador, con una capacidad de 486 cm^3.

Se realizaron muestreos diarios en diferentes puntos a lo largo del sistema de tratamiento (tanque de almacenamiento, salida de la columna DAS-magnésico y decantador). En todos los muestreos se midieron los parámetros físico-químicos y se obtuvieron muestras para el análisis de aniones mediante cromatografía iónica (IC) y para el análisis de cationes mediante ICP-OES/MS. Una vez finalizado el experimento se recogieron muestras de precipitados sólidos a lo largo de la columna DAS y decantador. La caracterización de los sólidos fue realizada mediante microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS). La especiación geoquímica y los índices de saturación (IS) se calcularon mediante el código PHREEQC (Parkhurst y Apello, 1999).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El lixiviado de borde se caracteriza por su acidez (pH 2.16) y por su elevada CE (29.4 mS/cm). Además, el lixiviado presenta concentraciones extremadamente altas de aniones tales como fosfatos (2859 mg/L), sulfatos (5772 mg/L) y fluoruros (1363 mg/L), y cationes tales como Fe (100 mg/L) y Zn (13.4 mg/L), además de otros contaminantes minoritarios en solución como Cu, Al, As, Cr y U, en concentraciones que varían entre 5.4 mg/L y 2.5 mg/L.

El sistema de tratamiento provocó un descenso en la concentración de la mayoría de los contaminantes (Fig. 1). La disolución del óxido de magnesio eleva el pH hasta valores próximos a 9.00 aunque posteriormente

desciende a valores ácidos (pH~3.24), una vez consumido el material reactivo, a los 80 días de experimento. El ambiente alcalino produce la retirada total del Fe, Zn, Al, Cr y U, presentes en el lixiviado ácido, durante los primeros 20 (40 para U) días del experimento (Fig. 1c). Además, causa un descenso significativo en la concentración de contaminantes tales como Cu y F, obteniéndose porcentajes de retención de alrededor de 84-93%, durante el mismo periodo de tiempo. En cuanto al As, el tratamiento alcalino muestra porcentajes de eliminación alrededor de 72-92% los 5 primeros días (Fig. 1b), manteniendo constante altas concentraciones durante el resto del experimento.

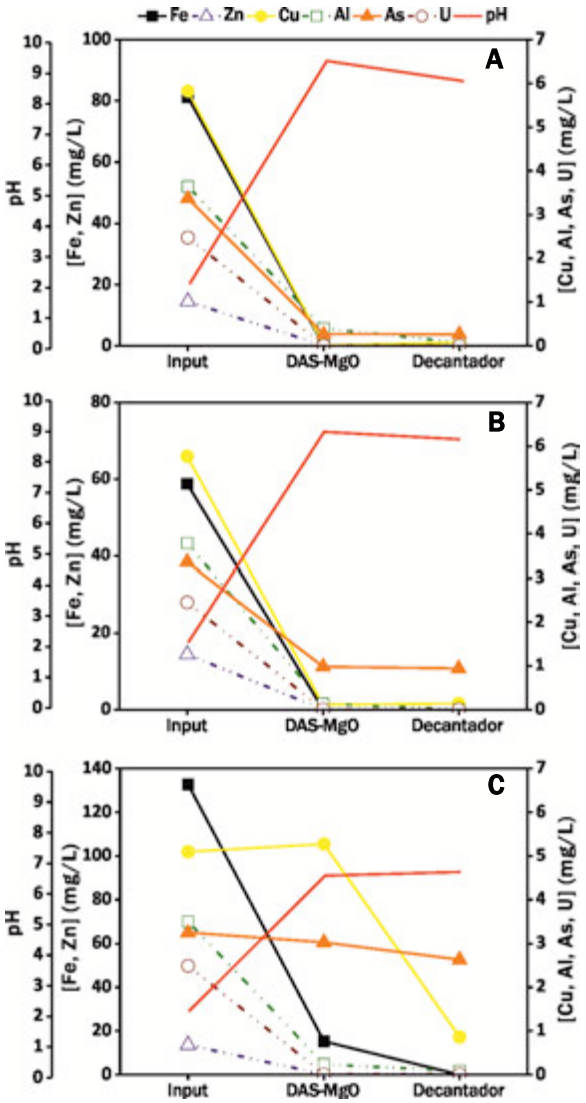


Fig 1. *Evolución de la concentración de los principales contaminantes en los diferentes puntos del sistema de tratamiento. Muestreo realizado a 1 día (a), a los 5 días (b) y a los 20 días (c) del experimento.*

La retención de los contaminantes presentes en el lixiviado de borde puede ser atribuida a la co-precipitación y/o adsorción sobre fases fosfatadas tales como hidroxiapatito ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) y newberita ($MgHPO_4{:}3H_2O$), las cuales presentan sobresaturación según los cálculos realizados con PHREEQC. Además, el descenso en la concentración de Fe y Al también puede ser atribuido a la precipitación de oxihidróxidos (e.g. goethita (FeO(OH)), lepidocrocita (FeO(OH)) y diásporo (AlO(OH))), sobresaturados en las muestras de acuerdo a PHREEQC. La presencia de estas fases ha sido constatada al SEM. Donde los análisis EDS muestran una composición de los sólidos constituida principalmente por P y Ca y cantidades menores de Fe, Cu y Mg (Fig.2).

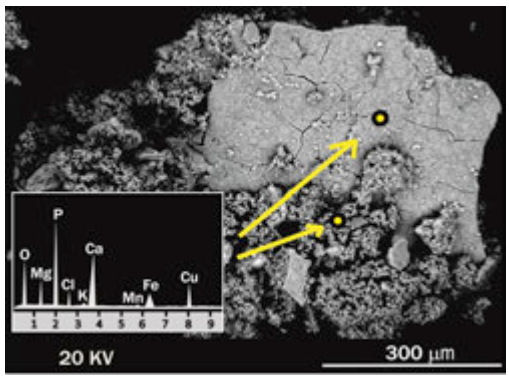


Fig 2. *Imagen de SEM con espectros EDS de los sólidos generados en el sistema de tratamiento alcalino.*

CONCLUSIONES

El sistema de tratamiento DAS, utilizando polvo de óxido de magnesio como material reactivo para la remoción de elementos potencialmente tóxicos, ha provocado la precipitación e inmovilización de la mayoría de los contaminantes disueltos en el lixiviado ácido. De hecho, el tratamiento planteado ha logrado porcentajes de remoción próximos al 100% para PO_4, F, Fe, Zn, Cu, Al Cr y U, durante los 20 primeros días de experimento. Así como porcentajes de eliminación alrededor del 90% para As, durante los primeros 5 días. No obstante, se requiere un estudio más detallado, que permita prolongar el periodo de alta efectividad para elementos potencialmente tóxicos como As, Cu y Fe, entre otros.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través del proyecto CAPOTE (CGL2017-86050-R).

REFERENCIAS

Nieto, J. M., Macías, F., Ayora, C. (2015): Tratamiento Ecológico de Drenajes Ácidos de Mina: Proyecto LIFE-ETAD. Macla, **20**, en prensa.

Parkhurst D.L. & Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2). A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS water-resources investigations report 99-4259. Denver, Colorado.

Pérez-López, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Sarmiento, A. M., Pérez-Moreno, S. M. (2016): Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures. Science of the Total Environment **553**, 42-51.

Tratamiento de lixiviados ácidos de la industria de fertilizantes mediante cenizas de biomasa

Ricardo Millán-Becerro (1*), Francisco Macías (1), S. Orden (1), Rafael León (1), Pedro Borrego-Rodríguez (1)

Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA). Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n, 21071, Huelva (España)
* corresponding author: ricardo.millan@dct.uhu.es

Palabras Clave: Fosfoyeso, Agua de Proceso, Tratamiento Alcalino | **Key Words:** Phosphogypsum, Process Water, Alkaline Treatment

INTRODUCCIÓN

La producción de ácido fosfórico en la industria de fertilizantes fosfatados de Huelva en los últimos 50 años ha generado la acumulación de 100 Mt de un residuo conocido como fosfoyeso (principalmente yeso) sobre 1200 ha de marisma en el estuario del río Tinto. Este residuo sólido es una fuente de contaminación continua para el estuario de la Ría de Huelva (Pérez-López et al., 2016). Otro residuo derivado de la manufacturación del ácido fosfórico es el agua de proceso, asociado al transporte y depósito del fosfoyeso, que posee un elevado poder de contaminación debido a su extrema acidez y elevada concentración de contaminantes.

En un estudio preliminar (Millán et al., 2019), se obtuvieron resultados exitosos en el tratamiento del agua de proceso mediante la adición de un reactivo alcalino convencional ($Ca(OH)_2$). Sin embargo, el uso continuo de estos reactivos tiene un elevado coste económico. Este estudio se enmarca en la búsqueda de tratamientos sostenibles para las descargas procedentes de la balsa de fosfoyesos. A continuación, se estudia la aplicación de un tratamiento alcalino para el agua de proceso mediante la adición de cenizas de biomasa (principalmente Al_2O_3, CaO, K_2O, Fe_2O_3 y MgO), un residuo generado en la industria energética.

METODOLOGÍA Y MATERIALES

Para este estudio se tomaron 2 L de agua de proceso en un recipiente de polietileno estéril. Diferentes parámetros físico-químicos (pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (ORP) y temperatura) se midieron in situ con un equipo portátil multiparamétrico CRISON©. En el laboratorio, se realizaron experimentos batch consistentes en la mezcla de cenizas de biomasa con agua de proceso en un ratio L:S 10:1 en agitación durante diferentes periodos de tiempo (5 y 15 min; 1, 3, 6, 12, 24, 48 y 96 h). Una vez finalizado cada experimento batch, los parámetros físico-químicos fueron medidos y las soluciones resultantes así como los residuos sólidos generados fueron separados por centrifugación (3000 rpm, 5 min) y almacenados para una posterior caracterización. Las soluciones fueron filtradas a 0.45 µm y divididas en dos alicuotas; sin acidular para el análisis de aniones mediante cromatografía iónica (IC) y acidulada con HNO_3 (1%) para el análisis de cationes mediante ICP-OES/MS. Los sólidos generados durante el tratamiento alcalino fueron congelados y posteriormente liofilizados para su caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evolución química

El agua de proceso se caracteriza por su extrema acidez (pH 1.47) y contenido en sólidos disueltos (CE 29.8 mS/cm), con elevadas concentraciones de contaminantes como PO_4 (57223 mg/L), SO_4 (5985 mg/L), Fe (169 mg/L), Al (125 mg/L), Cu (120 mg/L), Zn (118 mg/L), Cr (53 mg/L), As (53 mg/L) y U (48 mg/L). Además, el lixiviado ácido también contiene elevadas concentraciones de elementos de alto interés económico, como tierras raras e Y (REY), con concentraciones de 4.01 mg/L, 1.36 mg/L y 3.78 mg/L para el sumatorio de tierras raras ligeras (ΣLREE; La-Gd), sumatorio de tierras raras pesadas (ΣHREE; Tb-Lu) e Y, respectivamente.

El tratamiento provocó un aumento de pH desde 1.47 hasta valores próximos a 3.00, acompañado de un descenso relativo en la concentración de la mayoría de los contaminantes (Fig. 1). De hecho, las concentraciones de Fe y Cr decrecen significativamente durante el tratamiento, alcanzando porcentajes de eliminación del 95% y 87%, respectivamente. El U redujo su concentración inicial un 57% durante el tratamiento, mientras que las concentraciones de PO_4, SO_4, Cu, Zn y As se mantuvieron prácticamente constantes, obteniéndose porcentajes de retención de

alrededor de 5-30%. En cuanto a Al, a pesar de la existencia de un incremento en su concentración inicial, debido al contenido de Al_2O_3 en las cenizas de biomasa, el tratamiento alcalino muestra un porcentaje de eliminación del 70%, respecto al valor máximo de concentración durante el tratamiento (Fig. 1a). Por otra parte, las concentraciones de REY decrecen hasta alcanzar valores por debajo del límite de detección. Estos valores suponen porcentajes de retención del 100% (Fig. 1b,c).

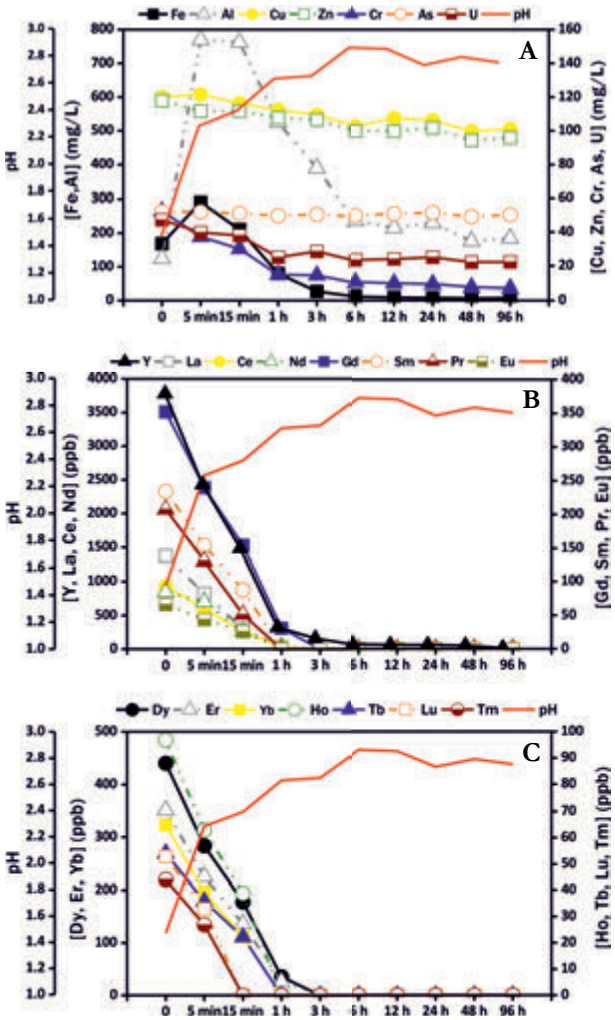


Fig 1. *Evolución de la concentración de los principales contaminantes(a), de las LREE e Y (b) y de las HREE (c) con respecto al pH.*

Caracterización mineralógica

El análisis mineralógico por DRX muestra que los sólidos neoformados durante el tratamiento alcalino del agua de proceso presentan baja cristalinidad por la falta evidente de picos de difracción. Sin embargo, picos de baja intensidad parecen indicar la presencia de diadochita ($Fe_2(PO_4)(SO_4)(OH)\cdot 6H_2O$). El estudio detallado del sólido al SEM no confirma la presencia de esta fase mineral, sin embargo, reveló la presencia de agregados granulares de fosfatos de Al, con pequeñas cantidades de otros elementos como F, Fe, Mg, Ti y Cr (Fig. 2).

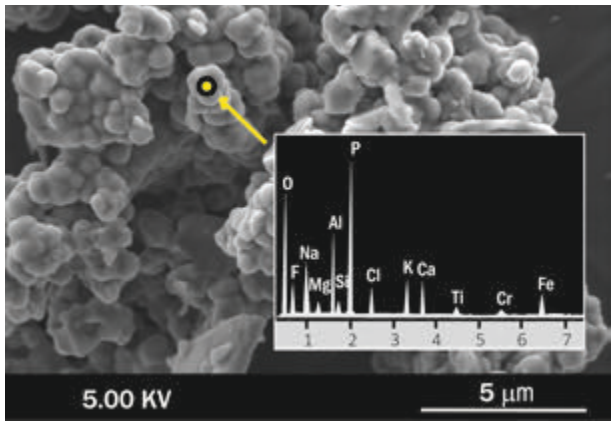


Fig 2. *Imagen de SEM con espectro de EDS de los precipitados obtenidos durante los ensayos batch.*

CONCLUSIONES

El tratamiento planteado para el lixiviado ácido permite la retirada prácticamente total de Fe y Cr. Sin embargo, las concentraciones de PO_4, SO_4, Cu, Zn y As son ligeramente afectadas por el tratamiento, probablemente debido a los bajos valores de pH alcanzados (pH 3). Por tanto, sería necesario aumentar la proporción de cenizas de biomasa, para de este modo, incrementar la alcalinidad necesaria para neutralizar la extremada acidez del agua y provocar la precipitación e inmovilización de la mayoría de los elementos contaminantes que se encuentran en solución. Por otra parte, durante el tratamiento se produce la retirada total de las REY, de alto interés económico, mediante la precipitación de fosfatos de Al y Fe. Este estudio demuestra que la precipitación secuencial de estas fases minerales permitiría obtener materiales ricos en materias primas críticas y un bajo nivel de impurezas, cuya explotación podría compensar los costes del tratamiento.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través del proyecto CAPOTE (CGL2017-86050-R).

REFERENCIAS

Millán-Becerro, R., Pérez-López, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Papaslioti, E. M., Basallote, M. D. (2019): Assessment of metals mobility during the alkaline treatment of highly acid phosphogypsum leachates. Science of the Total Environment, 660, 395-405.

Pérez-López, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Sarmiento, A. M., Pérez-Moreno, S. M. (2016): Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures. Science of the Total Environment, 553, 42-51.

Evaluación de la carga de tierras raras (REE) en los lixiviados ácidos de las minas de Tharsis (Huelva)

Raúl Moreno González (1*), Carlos Ruiz Cánovas (1) y Manuel Olías (1).

(1) Departamento de Ciencias De la Tierra. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)
* corresponding author: raul.moreno@dct.uhu.es

Palabras Clave: Minería, Sulfuros, Drenaje ácido de minas, Tierras Raras. | **Key Words:** Mining, Sulphides, Acid mine drainage, Rare earth elements.

INTRODUCCIÓN

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es uno de los depósitos de sulfuros masivos polimetálicos más grandes del mundo. La explotación minera en la zona ha sido muy intensa, especialmente desde la mitad del siglo XIX a finales del siglo XX, dejando como resultado una gran cantidad de residuos mineros ricos en sulfuros. El contacto de los sulfuros con la atmósfera genera un lixiviado ácido conocido como drenaje acido de minas (AMD, por su acrónimo en inglés) que contiene altas concentraciones de metales como Fe, Zn, Cu, etc. (Cánovas et al. 2017) y muchos otros elementos, entre ellos tierras raras (Rare Earth Elements, REE). Las REE han alcanzado gran relevancia en los últimos años debido a su alta demanda para el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas (Ayora et al., 2016).

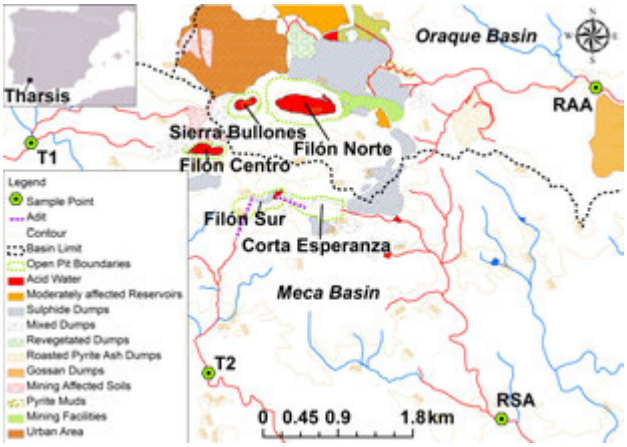


Fig 1. *Mapa de la zona de Tharsis donde se muestra la localización de las cortas mineras, las grandes escombreras y los puntos de muestreos.*

Las minas de Tharsis, cuya actividad finalizó totalmente en el año 2001, constituyen la segunda explotación más importante de la FPI (Moreno-González et al., 2018). Esta actividad minera ha dejado un enorme superficie cubierta de grandes escombreras (244 ha) y 5 cortas mineras, 4 de ellas inundadas (Fig. 1). En esta zona se generan numerosos lixiviados ácidos que desembocan en la Rivera de Aguas Agrias y la Rivera de San Agustín, afluentes de los ríos Oraque y Meca, respectivamente. El volumen y composición de estos lixiviados está fuertemente controlado por las precipitaciones, cercanas a los 600 mm anuales, pero con gran variación intra e interanual. Estudios previos (Cánovas et al., 2017) han estimado la carga de metales desde las minas de Tharsis, sin embargo, no se han considerado las REE. Por tanto, este trabajo tiene como objetivo la evaluación del aporte de REE que se generan en las minas de Tharsis en distintas condiciones hidrológicas.

METODOLOGÍA

Se han seleccionado 4 puntos de muestreos que recogen todos los lixiviados de las minas de Tharsis y se han muestreado en tres periodos hidrológicos distintos: seco (septiembre de 2017), intermedio (abril de 2017) y húmedo (marzo 2018). En estos puntos se han medido in situ diferentes parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad eléctrica –CE-, potencial de oxidación-reducción –ORP- y temperatura) con una sonda multiparamétrica Crison MM40+. El caudal (Q) se ha medido mediante un molinete Flow Probe Mod. 111. Las muestras se han analizado mediante ICP-OES e ICP-MS en los laboratorios del IDAEA-CSIC. La carga de REE transportada por los lixiviados se ha estimado multiplicando concentración y caudal.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 1 muestra los parámetros fisicoquímicos y el sumatorio de la concentración de REE para cada uno de los periodos de muestreo y cuencas vertientes (ríos Oraque y Meca). Los lixiviados ácidos desde las minas de Tharsis a la cuenca del Meca en los periodos húmedo e intermedio (140 L/s y 17 L/s, respectivamente) suponen aproximadamente el doble que los recibidos por la cuenca del Oraque (74 L/s y 7 L/s,), mientras que en el periodo seco sólo se producen vertidos de escasa entidad a la cuenca del Oraque (1 L/s). Los valores de pH se mantuvieron por debajo de 3 en los 3 muestreos, mostrando poca variación.

	Q (L/s)			pH			CE (mS/cm)			Eh (mV)			∑REE (mg/L)		
	H	I	S	H	I	S	H	I	S	H	I	S	H	I	S
Cuenca Oraque	74	6.8	1.4	2.3	2.6	2.4	9.2	15	33	637	628	623	1.0	2.9	5.1
Cuenca Meca	140	17	0.0	2.8	2.4		5.1	7.0		686	740		0.4	1.0	
Tharsis Total	214	23	1.4	2.5	2.5	2.4	7.1	11.2	33	662	684	623	0.7	1.9	5.1

Tabla 1. *Parámetros fisicoquímicos y concentración del sumatorio de REE en las dos cuencas donde desaguan los lixiviados de Tharsis en cada periodo de muestreo. Q: Caudal. CE: Conductividad eléctrica. H: Periodo húmedo; I: Periodo intermedio; S: Periodo seco. El caudal de la cuenca del Meca corresponde a la suma 3 puntos de muestreos. Los valores de pH, CE, ORP y ∑REE mostrados corresponden a la media de los puntos muestreados (excepto par la cuenca del Oraque donde sólo hay un punto de control).*

Por otra parte, la CE muestra gran variabilidad entre los diferentes periodos de muestreo, siendo más elevados en el periodo seco (33 mS/cm) y menores en el periodo húmedo (7 mS/cm) debido al efecto de dilución por la escorrentía. Los vertidos hacia la cuenca del Oraque presentan una mayor CE (9.0-33 mS/cm) en los tres periodos de muestreo que los de la cuenca del Meca (5-7 mS/cm). La concentración en los lixiviados es mayor en el periodo seco (5,1 mg/L frente a 1.9 mg/L en el periodo intermedio y 0.7 mg/L en el periodo húmedo) debido a la fuerte evaporación. Los vertidos hacia la cuenca de Oraque presentan concentraciones de REE entre 2 y 3 veces superiores a las del Meca.

	La/Gd		Gd/Yb		La/Yb	
	RAA	RSA	RAA	RSA	RAA	RSA
H	0.42	0.31	1.53	1.32	0.64	0.41
I	0.20	0.18	1.73	1.61	0.35	0.30
S	0.18		1.61		0.29	

Tabla 2. *Relaciones entre elementos de REE donde se comparan REE ligeros (La), medios (Gd) y pesados (Yb) en los tres periodos de muestreo y para los puntos RAA y RSA.*

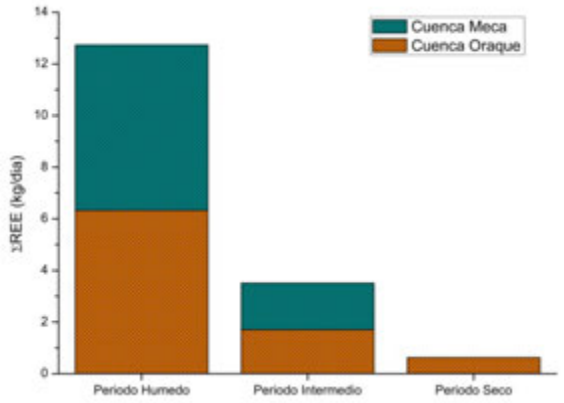


Fig 2. *Carga de REE que transportan los lixiviados de Tharsis hacia las cuencas de los ríos Oraque y Meca en los tres periodos de estudio.*

Las relaciones entre las diferentes REE se muestran en la tabla 2 en cada periodo de muestreo para los puntos RAA y RSA (principales vertidos de Tharsis, Fig 1). Los lixiviados muestran un enriquecimiento de REE medias (MREE) frente a pesadas (HREE) y ligeras (LREE). Por otro lado, el punto RAA muestra un mayor enriquecimiento de LREE y MREE que RSA. La figura 2 muestra la carga de REE que transportan los lixiviados de las minas de Tharsis hacia las diferentes cuencas. A pesar de la mayor concentración de REE en los lixiviados vertidos al Oraque, ambas cuencas reciben aproximadamente la misma carga de REE en el periodo húmedo (6.4 kg/día) e intermedio (1.8 kg/día), debido al mayor volumen de vertidos hacia el Meca. En cambio, en el periodo seco tan solo la cuenca del Oraque recibe vertidos (0.6 kg/día), ya que los lixiviados del Meca se secan. La mayor carga de REE generada desde las minas de Tharsis se produce en el periodo húmedo (13 kg/día), más del triple que la observada en el periodo intermedio (3.5 kg/día), y muy superior a la del periodo seco (0.6 kg/día). Las REE de estos vertidos pueden ser retenidos prácticamente en su totalidad en los tratamientos pasivos de aguas ácidas (Ayora et al., 2016).

CONCLUSIONES

Las aguas ácidas generadas en las minas de Tharsis tienen altas concentraciones de elementos traza y, en especial, de REE (entre 0.4 y 5.1 mg/L). El mayor aporte de REE se produce en el periodo húmedo (13 kg/día) disminuyendo progresivamente en el periodo intermedio (3.5 kg/día) y seco (0.6 kg/día). A pesar de que a la cuenca del Meca llega mayor caudal de aguas ácidas, los aportes de REE son similares en las dos cuencas debido a las mayores concentraciones en los vertidos hacia el Oraque. La recuperación de las REE de las aguas ácidas de Tharsis podría contribuir a compensar el coste de las medidas de tratamiento de aguas ácidas.

REFERENCIAS

Ayora, C., Macías, F., Torres, Lozano, A., Carrero, S., E., Nieto, J.M., Pérez-López, R., Fernández-Martínez, A., Catillo-Michel, H. (2016). Recovery of Rare Earth Element and Yttrium from Passive-Remediation System of Acid Mine Drainage. Env. Sci. & Tech., **50**, 8255-8262.

Cánovas, C.R., Olías, M., Macías, F., Pérez-López, R., Nieto, J.M., (2017). Metal-fluxes characterization at a catchment scale: Study of mixing processes and end member analysis in the Meca River watershed (SW Spain). J. of Hydr., **550**, 590–602.

Moreno-González, R., Olías, M., Macías, F., Cánovas, C.R., Fernández, R. (2018): Hydrological characterization and prediction of flood levels of acidic pit lakes in the Tharsis mines, Iberian Pyrite Belt. J. of Hydr., **566**, 807-817.

REE minerals in roadside dusts of the Barcelona area: anthropogenic origin?

Robert Morera-Valverde (1*), Dídac Navarro-Ciurana (1, 2), Joaquín A. Proenza (2), Júlia Farré-de-Pablo (2), Núria Pujol-Solà (2), Mercè Corbella (1)

(1) Dpt. Geologia. Universitat Autònoma de Barcelona. Campus UAB, Edifici C, 08193, Bellaterra, España.
(2) Dpt. de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona, c/Marti i Franquès, s/n, 08028, Barcelona, España.
*corresponding author: robertmoreravalverde@gmail.com

Palabras Clave: Mineralogía, tierras raras, polvo de carretera. | **Key Words:** Mineralogy, Rare Earth Elements, road dust.

INTRODUCTION

The growth of the population, industrial and commercial activities and vehicle traffic flow are the major causes of pollution in urban environments. Road dust is known to contain several pollutant heavy metals, as Rare Earth Elements (REE) and polycyclic aromatic hydrocarbons (e.g., Aryal et al., 2010), which are the most harmful to human's health and to the environment in urban systems (Saeedi et al., 2012).

Technological developments have dramatically increased the use of REEs in defence, aerospace, medical and automotive industries. Furthermore, REEs are classified as critical metals due to their high industrial applications and economic importance coupled to possible supply shortfalls (Goodenough et al., 2018). Among others, they are essential components of vehicle catalysts, high-strength magnets, super-alloys, display technology and lasers (Wall, 2013). The presence of these critical metals in the environment, as road dusts, has increased in the lasts decades. This has encouraged researchers to carry out geochemical studies to identify the anthropogenic sources of REEs in dust deposited on roads and tree leaves, as well as their potential use as fingerprints to evaluate the environmental impact (e.g., Amato et al., 2011; Shaltout et al., 2013). The main anthropogenic activities that contribute to the presence of REEs in roadside dust are vehicle exhaust emissions; degradation of catalysts and batteries, and vehicle tyres, brakes and bodywork wears (e.g., Shaltout et al., 2013 and references therein).
Accurate data on the mineralogy of the anthropogenic REE phases in road dusts from Spain, and also across de globe, are scarce so far (e.g., Varrica et al., 2002). Therefore, we aim to provide preliminary data on the REE mineralogy of roadside dusts from Barcelona and surrounding roads, by means of a petrographic and geochemical characterization, including the investigation of other heavy mineral concentrates.

SAMPLES AND METHODOLOGY

Four composite roadway dust samples were collected in the area of Barcelona (Fig. 1) in January 2019, after a dry period of 15 days. One sample, obtained in Barcelona city (Colon square; sample S3), was chosen as representative of one of the areas in town with densest traffic. On the other hand, three samples were taken in nearby areas (Fig. 1): i) entrance of Sabadell (sample S1); ii) road to Badalona (sample S2); and ii) Sitges (sample S4). At each sampling sites, about 6 kg of road dust composite were collected by sweeping with a soft touch brush and a plastic dust pan.
The sample was initially sieved through a 500 μm sieve to remove extraneous stones, pebbles and grass and then sieved to <125 μm, obtaining around 150 g of sieved road dust. The resulting material was prepared as closely-packed monolayer polished sections, which were investigated using a Zeiss EVO MA 10 Scanning Electron Microscope (SEM) with accelerating voltage of 20 kV at the Servei de Microscopia of the UAB. Different mineral phases were identified by means of qualitative analyses using an Energy-Dispersive Spectrometer (EDS) with an average count time of 30 s per analysis.

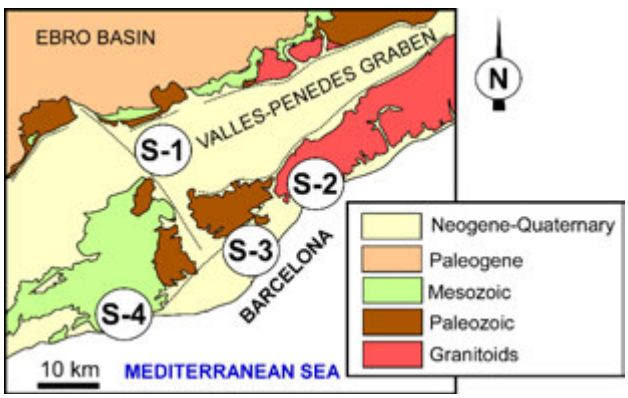


Fig 1. *Simplified geological map of the Vallès-Penedès Basin. The area enclosed by circles shows the sample points: S-1 Sabadell; S-2 Badalona; S-3 Barcelona; and S-4 Sitges.*

MINERALOGY OF ROAD DUSTS

Abundant heavy mineral phases were found within the investigated road dusts and these include: barite ($BaSO_4$); Sn, Cu, Zn, Fe, Fe-Cu, Sb and Pb sulphides; Fe, Pb, Sn, Cu and Sb native elements; Fe-Zn, Fe-Mn, Fe-Cu, Fe-Sn, Fe-Cr-Ni, Fe-Ti, Bi-Fe and Cu-Zn alloys; and in a lesser extent Ce-La-Nd-Th-phosphates and Ce-La-(Fe)-silicates (Fig. 2). It is known that barite is used as a component of brake pad composites, but also covellite, sphalerite, pyrite, chalcopyrite, stibnite and metallic Cu (e.g., Amato et al., 2012). Consequently, the presence of these mineral phases in the studied road dusts can be related to erosion of vehicle brake linings. Moreover, Ce is widely used in automotive catalytic converters, where it is introduced as CeO_2 to promote the water–gas shift reaction and to store oxygen (e.g., Varrica et al., 2002). The presence of REE minerals in all the studied dust samples suggests that they derive from anthropogenic sources, probably related to automobile exhausts. In addition, similar REE minerals are identified in road dusts from Palermo (Italy) by Varrica et al. (2002).

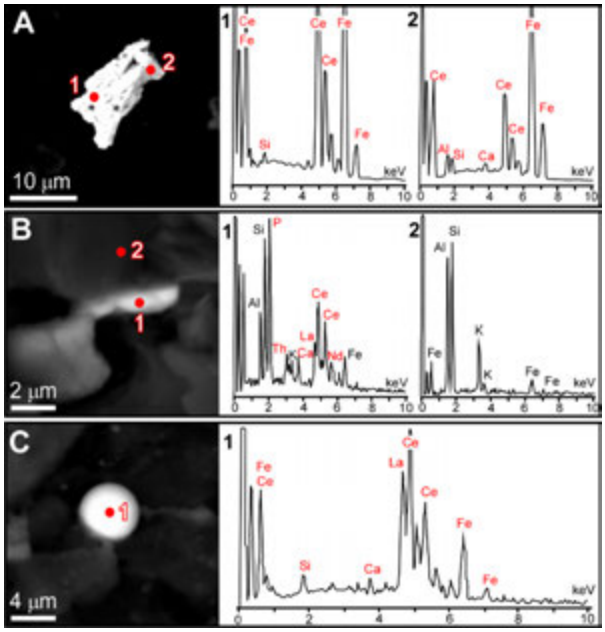


Fig 2. *SEM images and EDS spectra of dust particles containing Ce-Fe-Si-(Ca-Al) (**A**), Ce-La-Nd-Th-P (**B**) and Ce-La-Fe-Si (**C**).*

REE minerals within the studied road dusts can be divided into two groups according to their appearance: i) isolated euhedral crystals, with sizes around 20 µm (Fig. 2A); and ii) irregular particles, which are less than 5 µm in size, and display elongated (Fig. 2B) and spherical (Fig. 2C) morphologies. The isolated euhedral crystals are Ce-Fe-(Ca-Al)-silicates with porous (spongy) surfaces and irregular zonation, showing a decrease of Ce content towards the outer parts (Fig. 2A). According to these textures, euhedral phases seem to have been affected by alteration with significant Ce mobilization. These particles were mechanically extracted probably from catalytic converters. On the other hand, the irregular particles are more chemically homogeneous (Fig. 2B). The elongated particles are Ce-La-Nd-Th-phosphates and Ce-Fe-silicates, which might correspond to monazite-(Ce) and biraite-(Ce) respectively. The spherical particles are Ce-La-Fe-Ca-silicates, which agrees with cerite-(La). These irregular particles generally occur as aggregates or overgrowths of other dust particles, suggesting they might be neo-formed mineral.

CONCLUDING REMARKS

The petrography of the studied roadside dusts from Barcelona area reveals the presence of REE-bearing minerals, which consist of mechanically extracted euhedral crystals probably from catalytic converters of vehicles, and neo-formed crystals added and/or precipitated into other dust particles. The fact that REE minerals are found in road dusts certainly opens the door for further investigations in order to respond to questions such as: What is the cause for the alteration of euhedral REE phases? Under what physicochemical conditions are REE mobilized from dust particles enriched in these critical metals? Are neo-formed REE minerals precipitated in high or low temperatures?

REFERENCES

Amato, F., Pandolfi, M., Moreno, N., Furger, M., Pey, J., Alastuey, A., Bukowiecki, N., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U., Querol, X. (2011). Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities. Atmos. Environ., **45**, 6777-6787.

□, Font, O., Moreno, N., Alastuey, A., Querol, X. (2012): Mineralogy and elemental composition of brake pads of common use in Spain. Macla, **16**, 154-155.

Aryal, R., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Naidu, R. (2010): Urban stormwater quality and treatment. Korean J. Chem. Eng., **27**, 1343-1359.

Goodenough, K.M., Wall, F., Merriman, D. (2018): The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations. Nat. Resour. Res., **27**, 201-216.

Saeedia, M., Li, L.Y., Salmanzadeha, M. (2012): Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons: Pollution and ecological risk assessment in street dust of Tehran. J. Hazard. Mater., **227-228**, 9-17.

Shaltout, A.A., Khoder, M.I., El-Abssawy, A.A., Hassan, S.K., Borges, D.L.G. (2013): Determination of rare earth elements in dust deposited on tree leaves from Greater Cairo using inductively coupled plasma mass spectrometry. Environ. Pollut., **178**, 197-201.

Varrica, D., Dongarra, G., Sabatino, G., Monna, F. (2002): Inorganic geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy. Environ. Geol., **44**, 222-230.

Wall, F. (2013): Rare earth elements. In: Gunn, G. (Ed.), Critical Metals Handbook. John Wiley & Sons, Oxford, UK, pp. 312–339.

Quantifying the potential seepage from the Quillayes porphyry Cu tailing dam using stable isotopes (Chile)

Dídac Navarro-Ciurana (1*), Albert Soler (1), Agnés Saleta-Daví (1), Neus Otero (1,2), Carlos Quintana Sotomayor (3), Diego San Miguel Cornejo (3), Mónica Musalem Jara (3), Guillibert Novoa Godoy (4), Cristóbal Carrasco Jaramillo (4), Evelin Aguirre-Dueñas (5), Manuel Alexis Escudero Vargas (5)

(1) Grup MAiMA, SGR Mineralogia Aplicada, Geoquímica i Geomicrobiologia, Dpt. Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona (UB). C/Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain.
(2) Serra Húnter Fellowship, Generalitat de Catalunya, Spain.
(3) Dpt. de Conservación y Protección de Recursos Hídricos. Dirección General de Aguas, Chile. Compañía de Jesús 1390, piso 4, of. 415, Santiago, Chile.
(4) Dpt. Depósitos de Relave, Servicio Nacional de Geología y Minería. Santa Lucia N° 360, Piso 2, Santiago, Chile.
(5) Lab. de Isótopos Ambientales, Dpt. de Tecnologías Nucleares, División de Investigación y Tecnologías Nucleares, Comisión Chilena de Energía Nuclear. Nueva Bilbao 12501, Las Condes, Santiago, Chile.
*corresponding author: didac.navarro@uab.edu

Palabras Clave: Isotopos, infiltraciones, balsas de lodos, pórfidos cupríferos, Chile. | **Key Words:** Isotopes, seepage, tailings dams, porphyry Cu deposits, Chile.

INTRODUCTION

Chile is extraordinarily enriched in porphyry-style copper deposits and is the largest Cu producer worldwide. Mining activities of these ores, which are characterized by low Cu grades and high tonnages, produce several environmental footprints, as large amounts of tailing production and disposal in dams, and seepage of tailing dam waters towards the neighboring aquifers. The tailing dam managements usually includes different strategies to minimize seepage towards groundwater, such as drainage ditches and pumping wells installed as hydraulic barriers. Nevertheless, these strategies are not always sufficient to avoid seepage waters, and there is a growing interest to develop tools to trace and quantify the impact of tailings in groundwater. Mine tailings are characterized by high contents of dissolved sulfate, and isotopic studies have been used to trace the sources and processes of SO_4^{2-} in tailing waters (e.g., Dold and Spangenberg, 2005; Spangenberg et al., 2007), due to their potential environmental impact. However, less studies are focused to the use of isotope geochemistry as a monitoring tool to determine the tailings seepage towards the aquifers.

In the present study, isotope data (δ^2H- δ^{18}O-H_2O and δ^{34}S-δ^{18}O-SO_4^{2-}) from the hydric systems related to the Quillayes tailing dam (from the Pelambres porphyry Cu deposit, Chile) have been studied to illustrate their potential as tool for quantifying tailings seepage contribution to groundwater.

MINE TAILINGS DAM

Figure 1 shows the location of the Quillayes mine tailings from the Los Pelambres porphyry copper mine, as well as the situation and types of studied water samples. It is worth mentioning that the water used in the mine flotation plant (~1,600 masl) is from the Quillayes dam surrounding waters (~1,300 masl).

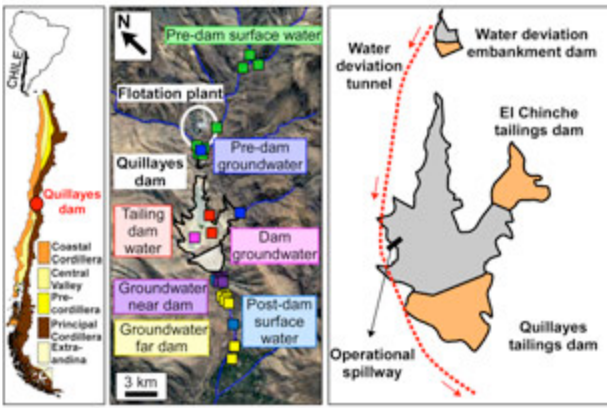


Fig 1. *Location of the Quillayes tailing dam and studied water samples.*

δ^2H- δ^{18}O OF WATER

The isotope signature of the Quillayes tailing dam waters projects far from the local meteoric waters, suggesting that waters are affected by evaporation (Fig. 2). The isotopic composition of groundwater samples collected downstream from the Quillayes dam plotted in the

calculated evaporated trend, suggesting a mixing at different proportions of highly evaporated water from the tailings dam and local meteoric waters (Fig. 2). Those groundwater samples located closer to the dam showed a mine tailing water contribution ranging from 40 to 80 %, whereas groundwater samples located farther and downstream from the dam had a tailing water proportion lower than ~20 % (Fig. 2).

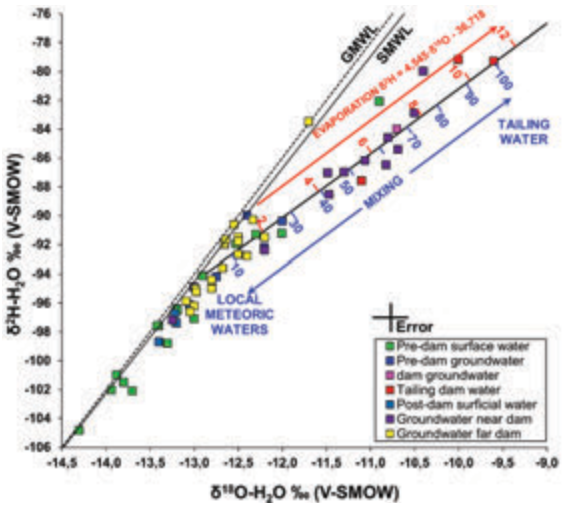


Fig 2. *Plot of $\delta^{2}H$ versus $\delta^{18}O$ for waters from the Quillayes tailing impoundment and surrounding areas. Global Meteoric Water Line (GMWL) after Craig (1961). Santiago de Chile Meteoric Water Line (SMWL) from 1993 to 1994 IAEA/WMO data.*

□ ^{34}S-□ ^{18}O OF DISSOLVED SULFATE

The dissolved sulfate may originate from: i) oxidation of ore sulfides (e.g., pyrite); ii) dissolution of primary ore sulfates (mainly anhydrite); and iii) fertilizers used in farmlands (Fig. 3). These sulfate sources have a distinct isotopic signature; therefore the isotopic composition can be used to identify the origin of dissolved sulfate.

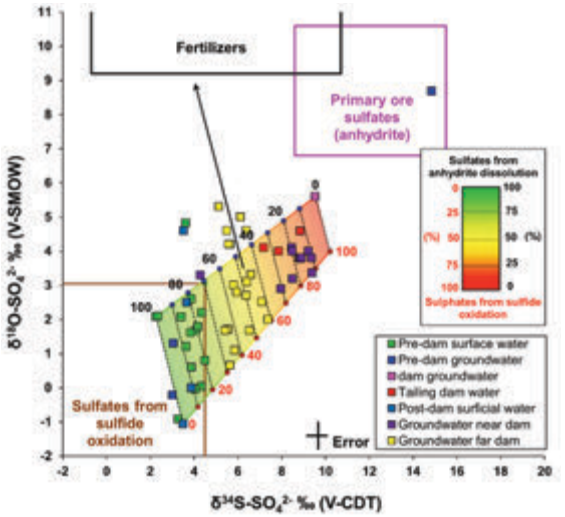


Fig 3. *Plot of $\delta^{34}S$ versus $\delta^{18}O$ for dissolved sulphate from the Quillayes tailing dam and surrounding waters. Isotopic data of primary ore sulphates (anhydrite) are from Kusakabe et al. (1984) and Cannell (2004), fertilizers from Vitòria et al. (2004) and sulphate from sulphide oxidation are calculated according to Van Stempvoort and Krouse (1994) and using $\delta^{34}S$ values of ore sulphides from Cannell (2004).*

A mixing model using the $\delta^{34}S$-$\delta^{18}O$ of SO_4^{2-} showed that tailing dam water (concentration up to 2 g/l) had higher contribution of SO_4^{2-} from the dissolution of primary ore sulfates than sulfide oxidation (Fig. 3). Furthermore, the $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ signatures of dissolved sulfate in the surface water (concentration between 13 and 191 mg/l) are consistent with a high influence of sulfate from sulfide oxidation (Fig. 3). On the other hand, the $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ of SO_4^{2-} in groundwater downstream from the Quillayes dam suggests a mixing at different proportions of dissolved sulfate from the tailings dam and natural waters. The groundwater closer to the dam (concentration between 1.0 and 1.5 g/l) showed a sulfate contribution from the tailing dam between 70 and 90 %, whereas farther to the dam groundwater (200-700 mg/l) had a tailing sulfate contribution lower than 60% (Fig. 3).

CONCLUSIONS

This multi-isotopic study has permitted to quantify the contributions from dam tailings and natural waters in the aquifer downstream from the Quillayes dam, showing a higher contribution of dam tailings waters in groundwater closer to the dam than those located downstream.

REFERENCES

Cannell, J. (2004): El Teniente Porphyry copper-molybdenum deposit, Central Chile. PhD Thesis, Univ. Tasmania, pp. 299.

Craig, H., (1961): Isotopic variations in meteoric waters. Science, **133**, 1702-1703.

Dold, B., Spangenberg, J. (2005): Sulfur speciation and stable isotope trends of water-soluble sulfates in mine tailings profiles, Environ. Sci. Technol., **39**, 5650-5656.

Kusakabe, M., Nakagawa, S., Hori, M., Matsuhisa, Y., Ojeda, J. y Serrano, L. (1984): Oxygen and sulfur isotopic compositions of quartz, anhydrite and sulfide minerals from the El Teniente and Río Blanco porphyry copper deposits, Chile. Bull. Geol. Surv. Japan, **35**, 583-614.

Spangenberg, J., Dold, B., Vogt, M.L., Pfeifer, H.R. (2007): Stable hydrogen and oxygen isotope composition of waters from mine tailings in different climatic environments. Environ. Sci. Technol., **41**, 1870-1876.

Van Stempvoort, D.R., Krouse, H.R. (1994): Controls on $\delta^{18}O$ sulphate Review of experimental data and application to specific environments in: "Environmental Geochemistry of sulphide oxidation". C.N., Alpers, D.W.A.C.S., Blowes (Eds). Symposium series 550, American Chemical Society, Washington, DC. pp. 446-480.

Vitòria, L., Otero, N., Canals, A., Soler, A. (2004): Fertilizer characterization: Isotopic data (N, S, O, C, and Sr). Environ. Sci. Technol., **38**, 3254-3262.

Preliminary study of the Candelaria mine mineralization in Gallinero de Cameros (La Rioja)

Samuel Noval Ruiz (1*), Victor Ingelmo Ollero (1), José Manuel Hernández Marchena (1), Esther Álvarez Ayuso (2), Ascensión Murciego Murciego (1)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de los Caídos, s/n, 37008 Salamanca (España)
(2) Department of Environmental Geochemistry. IRNASA (CSIC). C/Cordel de Merinas, 40, 37008 Salamanca (España)
* corresponding author: samu4719@gmail.com

Palabras Clave: Cameros, plata, plomo, cobre. | **Key Words:** Cameros, silver, lead, copper.

INTRODUCTION

The Candelaria mine is located in the Valoria river valley in Gallinero de Cameros (La Rioja), WGS84 30T 531550 E 4668600N, within the Cameros Basin. This was formed during the second extensional stage of the Iberian Mesozoic rift (Upper Jurassic-Lower Cretaceous) and, later, in the Alpine Orogeny, underwent a tectonic inversion, constituting the current positive relief (Salas et al., 2001). The host rocks of the mineralization are quartzitic conglomerates and sandstones of fluvial environments laterally related to shallow carbonate lakes belonging to the Tera Group (Purbeck facies). This basin has a great mining tradition as evidenced by different documents; however, there are hardly any studies of its mineralizations.

The Candelaria mine was exploited in 1889 by Don Braulio de Pablo after confirmation by the Civil Government of the Province of Logroño. In the Municipal Archives of Gallinero de Cameros, it is described as a "argentiferous lead" mine. Nowadays, only a small gallery and a dump of small dimensions remain in the area. The aim of this work was to perform a preliminary chemical-mineralogical study of the Candelaria mine mineralization.

MATERIALS AND METHODS

Different samples were taken from the surface of the dump (fragments of conglomerates, metaconglomerates and quartzites with mineralization disseminated in carbonate and quartz veins) and inside the gallery (patinas, stalactites, gours and flags of white, blue turquoise and ochre colors) (Fig.1). These were characterized by X-ray diffraction, polarizing microscopy (transmitted and reflected light) and electron microprobe (Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Madrid). The following elements were analyzed: Al, Sb, As, S, Ca, Cu, Fe, Ag, Pb and Si.



Fig. 1. *Endokarstic forms in the gallery of the Candelaria mine.*

RESULTS

Dump samples

Arsenopyrite (FeAsS), galena (PbS), tennantite ($(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$), chalcopyrite ($CuFeS_2$) and pyrite (FeS_2) were identified in conglomerates and metaconglomerates. These minerals appeared finely disseminated in these rocks and in small veins together with calcite or quartz. Galena, allotriomorphic and interclastic, (Fig.2.a) and arsenopyrite, idiomorphic, (Fig.2.b) occurred rimmed by tennantite and, sometimes, by chalcopyrite. This latter also occurred in the conglomerate brecciated zones filled with quartz and dolomite. Either idiomorphic or subidiomorphic pyrite crystals appeared crosscutting clasts and inside them. Except for galena, the same minerals have been identified in quartzite samples. In these rocks chalcopyrite appeared inside idiomorphic arsenopyrite crystals. Both arsenopyrite and idiomorphic pyrite appeared cracked and rimmed by chalcopyrite and tennantite. There were brecciated zones with quartz and sericite where disseminated chalcopyrite was also present.

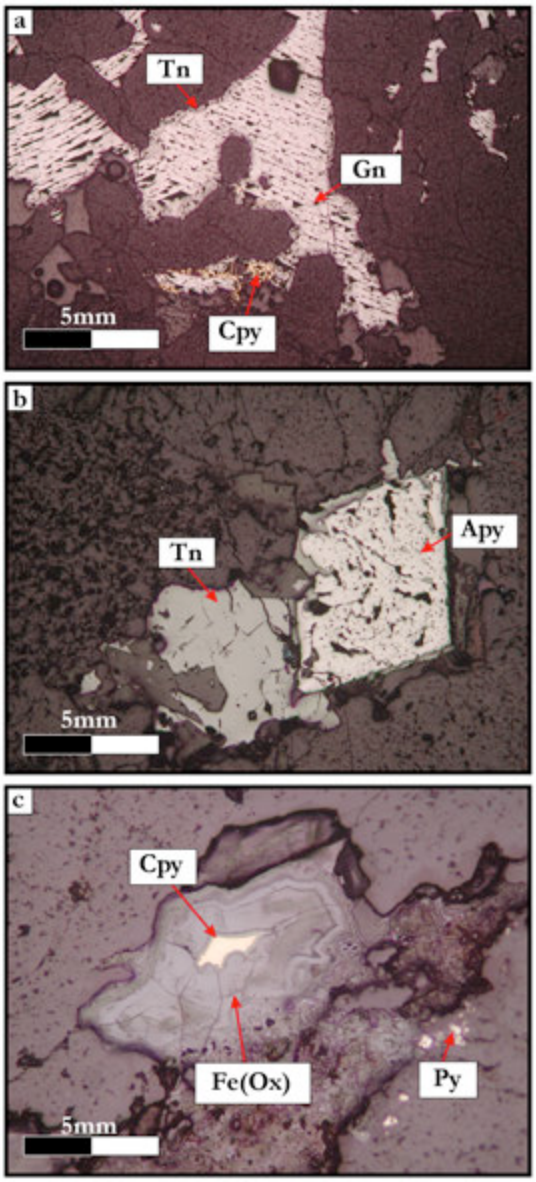


Fig. 2. *Microscopic images (reflected light-uncrossed polarizers): a) interclastic galena (Gn) rimmed by tennantite (Tn), and chalcopyrite (Cpy), b) idiomorphic arsenopyrite (Apy) surrounded by tennantite, and c) chalcopyrite altered to iron (oxyhydr)oxides (Fe(Ox)), and framboidal pyrite (Py).*

Spot chemical analyses performed on these minerals revealed significant contents (wt.%) of Sb (0.47-2.04), Pb (0.11-0.21) and Ag (up to 1) in tennantite, Pb (0.11-0.15), Sb (0.11-0.19), Cu (up to 0.16) and Ag (up to 0.04) in arsenopyrite, and Pb (0.16-0.41), Sb (0.04-0.3) and Ag (0.01-0.11) in chalcopyrite. Remarkable were also the contents of Pb (0.27-1.07), Sb (up to 0.31), Ag (up to 0.35), As (up to 0.43) and Cu (up to 1.54) in pyrite. Galena reached Sb, Cu and Fe contents up to 0.38, 0.39 and 0.24, respectively, whereas those of Ag were below the detection limit.

In addition to sulfides, the following minerals have been identified as secondary products: azurite ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$), malachite ($Cu_2(CO_3)(OH)_2$), jarosite ($KFe(SO_4)_2(OH)_6$) and iron (oxyhydr)oxides. Malachite was the most abundant and appeared with a fibrous radial habit filling cracks. Jarosite occurred forming masses constituted by microscopic spheres, surrounded by iron (oxyhydr)oxides. These also appeared forming cracked concentric bands of different grayish colors, isotropic, substituting for chalcopyrite occurring in corroded relicts inside them (Fig.2.c). Spot chemical analyses on malachite showed relatively significant contents (wt.%) of As_2O_5 (0.37-0.99), PbO (0.31-0.56), Sb_2O_5 (0.09-0.23) and Fe_2O_3 (0.01-0.09), whereas those carried out on iron (oxyhydr)oxides substituting for chalcopyrite revealed considerable contents of PbO (5.42-7.79), CuO (5.78-6.97), As_2O_5 (2.62-4.13) and Sb_2O_5 (0.15-0.28). Studies performed on the chalcopyrite oxidation mechanism have concluded that at high pH there is a preferential oxidation of Fe with respect to Cu, giving rise to the precipitation of iron (oxyhydr)oxides over its surface (Xionga et al., 2018).

Gallery samples

The following minerals were identified in these samples: calcite, gypsum, malachite, brochantite ($Cu_4(SO_4)(OH)_6$), chalcanthite ($Cu_4(SO_4)\cdot 5H_2O$) and scarbroite ($Al_5(OH)_{13}(CO_3)\cdot 5H_2O$). Some of the stalactites showed a concentric zonation: iron (oxyhydr)oxides (core)-brochantite/malachite-micritic and sparitic calcite (border). Brochantite and malachite presented a botryoidal and fibrous radial habit, respectively.

CONCLUSIONS

The bibliographic search has allowed the mine name assignment (Candelaria) which was known so far as Valoria mine. This mine presents a Cu-Pb-Fe mineralization. Although historic documents described it as a "argentiferous lead" (argentiferous galena) mine, its Ag contents were below the detection limit, with only tennantite reaching values up to 1%.

ACKNOWLEDGMENTS

Samuel Noval Ruiz acknowledges Arsenio Muñoz Jiménez for its help with mine lithostratigraphy and the "Hermandad de las 13 Villas" for providing the historic information.

REFERENCES

Archivo General de La Rioja, Fondos Municipales de Gallinero de Cameros, 02.03.01.00 Expedientes de bienes, 006/13, 1885.

Salas, R., Guimerà, J., Mas, R., Martín-Closas, C., Meléndez, A., & Alonso, A. (2001): Evolution of the Mesozoic central Iberian Rift System and its Cainozoic inversion (Iberian chain). *Peri-Tethys Memoir,* 6, 145-185.

Xionga, X., Huac, X., Zhenga, Y., Lua, X., Li, S., Chenga y H., Xua, Q. (2018) Oxidation mechanism of chalcopyrite revealed by X-ray photoelectron spectroscopy and first principles studies. *Applied Surface Science.* 427, 233-241.

Tratamiento pasivo de Drenaje Ácido de Mina en la Faja Pirítica Ibérica: potencial revalorización del residuo

Salud Orden (1*), Francisco Macías (1), José Miguel Nieto (1), Carlos Ayora (2)

1) Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA). Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas s/n. 21071, Huelva (España)
(2) Instituto de Diagnóstico ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), Jordi Girona 18, 08034 Barcelona
* corresponding author: salud.orden.dct@uhu.es

Palabras Clave: Tratamiento pasivo, Residuo metálico, Revalorización. | **Key Words:** Passive treatment, Mining sludge, Revalorization.

INTRODUCCIÓN

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) situada al suroeste de la Peninsula Ibérica es considerada una de las provincias metalogénicas más importantes del mundo, explotada durante siglos de manera intensiva por su alta riqueza en sulfuros. El abandono histórico de numerosas explotaciones ha generado un gran número de focos de lixiviados ácidos. Con objeto de cumplir con la Directiva Marco del agua (WFD, 2000/60/CE), en el año 2014 se implementó la primera planta de tratamiento pasivo DAS-calizo a escala real, situada en Mina Esperanza (Almonáster la Real, Huelva), la cual ha estado tratando un lixiviado ácido durante un periodo ininterrumpido de funcionamiento de 2 años y 4 meses mejorando la calidad química y ecológica del agua y reteniendo en su interior una gran cantidad de metales, muchos de ellos con un importante valor económico (Orden et al., 2018).

En los últimos años, el desarrollo tecnológico reciente ha supuesto un aumento global de la demanda de algunas materias primas tales como: tierras raras, (REE)), Ga, Ge, Pt, etc.. La escasez de estos metales ha hecho que sean considerado por la Unión Europea como materias primas críticas (CRM). Debido a la gran importancia estratégica se está realizando un esfuerzo mundial de búsqueda de estas materias primas y así garantizar su suministro. Dado el alto contenido en metales, muchos de ellos con alto interés económico existentes en las aguas ácidas de la FPI junto con la existencia de una tecnología pasiva capaz de retirarlos y concentrarlos como es el sistema de tratamiento pasivo DAS (Ayora et al., 2013), puede abrirse una nueva vía que cumpla con dos funciones: la de recuperar el actual estado degradado de la cuenca del río Odiel y la de sustentar de manera autosuficiente la financiación de esta vía de remediación.

MATERIALES Y METODOS

En el interior de la planta de tratamiento de Mina Esperanza quedan retenidos un alto contenido en metales base tales como 6.1 tn de Al, 0.8 tn de Cu, 0.8 tn de Zn, así como CRMs (Orden et al., 2018). Con objeto de estudiar el modo en el que precipitan dichos metales para una futura revalorización; se ha realizado una zanja en el interior del primer tanque. En esta zanja se tomaron 19 muestras del residuo metálico a lo largo de un perfil cada 10 cm. Las muestras se almacenaron en bolsas ziploc hasta ser llevadas al laboratorio, donde primero fueron secadas en la estufa durante 48 h a 35 ºC, y posteriormente molidas en un molino de anillas. El contenido total de metales de las muestras del perfil fue determinado mediante una digestión con agua regia. Para ello, se utilizaron reactores de Teflon en los que se mezclaron 0.5 gr de muestra junto con 5 mL de agua regia (12 mol/L HCl + 15.8 mol/L HNO_3 al 37% y 65% de pureza, respectivamente) en una relación 3:1. El análisis de la concentración metálica se llevó a cabo mediante ICP-OES y MS en los Servicios Centrales de la Universidad de Huelva. Dichos datos han sido tratados mediante el software estadístico minitab, para realizar un análisis de componentes principales entre los distintos elementos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Del análisis estadístico de componentes principales (figura 1) se pueden deducir varios grupos de elementos en función de la afinidad con el primer y segundo componente (PC 1 y PC2, respectivamente): un primer grupo con Al, Cu, Cd y metales tecnológicos (Ga, Li, Sc, etc.); el grupo 2 muy cercano al primero con las tierras raras medias y pesadas (MREE y HREE, respectivamente) y Se. Esto sugiere que la basaluminita (principal precipitado de Al) retiene junto con el Cu a otros metales tecnológicos. Por otro lado, el grupo 3 más

afín al PC1 reúne a las tierras raras ligeras (LREE) e itrio. El grupo 4 y 5 Ca, Mg y Sr; y Co, Ni y Zn, respectivamente. Estos grupos 4 y 5 representarían la afinidad con la calcita original del tratamiento y la formación de carbonatos hidratados de metales de transición, respectivamente. Al grupo 6 pertenecen el Fe y metales que co-precipitan con la schwertmanita o jarosita tales como As, V y Mo (Na y K). Por último, el grupo 7 reúne al S, Pb y P.

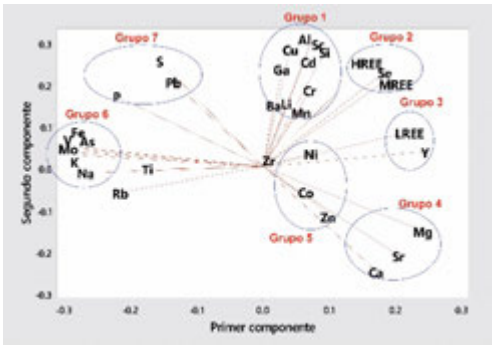


***Fig 1**. Análisis de componentes principales (ACP) de la química total.*

Esta afinidad entre algunos metales también puede verse reflejada a lo largo del perfil del residuo (figura 2), pudiéndose diferenciar varios grupos de elementos que se comportan de manera similar y quedan retenidos en los mismos horizontes: Fe-As, Al-Cu-REE y Ni-Co-Zn. En los primeros 10 cm se puede distinguir un primer horizonte (Fe-As) en el que queda retenido el 78% del Fe y As total (grupo 6 del ACP), el segundo que se observa a los 90 cm supone el 2 y el 8%, respectivamente. En cuanto al Al-Cu-REE (grupo 1 del ACP) pueden diferenciarse tres horizontes: el primero entre 0-40 cm, dentro de éste la mayor retención metálica se encuentra a los 20 cm con 61741 ppm de Al, 8366 ppm de Cu y 263 ppm de REE. En este primer horizonte tiene lugar la mayor retención metálica: entre un 50-55% de Al y Cu, respectivamente; y en torno a un 20% del total de REE. Un segundo horizonte a los 90-100 cm, en el queda aproximadamente el 30% de Al y Cu total y un 9% de REE. El tercer horizonte se encuentra a los 140-150 cm de profundidad y significa el 13, 8 y 12% de Al, Cu y REE, respectivamente. Corroborando los grupos diferenciados en el ACP, en el perfil se observa un comportamiento similar entre las LREE e Y, y entre MREE y HREE (grupo 3 y 2 del ACP, respectivamente). El primer horizonte de REE (más enriquecido en MREE y LREE que en HREE e Y) se encuentra en los primeros 30 cm, el segundo entre los 90-120 cm, el tercero (y segundo más importante en cuanto a concentración retenida) entre los 130-150 cm. Y un cuarto y último, que ocupa el final del perfil entre los 160-190 cm; siendo el que presenta una menor concentración y en el que se puede observar de manera notoria el comportamiento similar que guardan entre sí las MREE y HREE por un lado y LREE e Y por otro. Por último, se explica el comportamiento entre Zn-Co-Ni (grupo 5 del ACP) a lo largo del perfil; de menor a mayor profundidad se distingue: el primer horizonte y más importante en cuanto a % de Ni, Zn y Co retenido a los 90 cm, éste supone el 17, 10 y 15 %, respectivamente. A los 110 cm se distingue un horizonte enriquecido en Co y Ni, seguido de otro a los 140 cm enriquecido en aproximadamente un 6% de Zn, 7% de Co y 7% de Ni. En los últimos 10 cm del perfil se localiza otro horizonte enriquecido en estos tres metales, aunque se observa una mayor concentración en Zn que en Ni y Co. La manera similar en la que se distribuyen estos tres metales a lo largo del perfil, y su agrupación en el ACP sugiere que el mecanismo que provoca su retención debe ser el mismo.

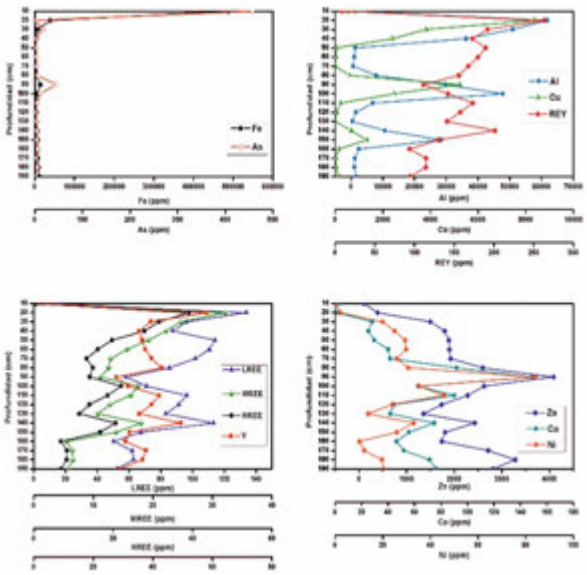


***Fig 2.** Comportamiento metálico a lo largo del perfil. Cada muestra fue tomada cada 10 cm desde la superficie (N= 19).*

CONCLUSIONES

El estudio estadístico y geoquímico del residuo metálico que queda retenido en el interior del primer tanque de la planta de tratamiento de Mina Esperanza, indica que las REE (lantánidos, Y y Sc) se acumulan en el residuo rico en Al (basaluminita) (concretamente un promedio de 9 kg/año), mientras que el residuo rico en Fe es exento. La precipitación de los niveles de Fe y de Al tiene relación con el pH de neutralización alcanzado (3.5 a 4 para el Fe y 6-7 para el Al). La existencia de diversos horizontes tiene probablemente relación con la circulación rápida del AMD por canales preferentes verticales y su circulación lenta en niveles horizontales inter-estrato formados por las diferentes fases de relleno del reactivo de caliza.

REFERENCIAS

Ayora, C., Caraballo, M. A., Macias, F., Rötting, T. S., Carrera, J., & Nieto, J. M. (2013). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. Environmental Science and Pollution Research, 20(11), 7837-7853.

Orden S., Macías F., Nieto J. M., Ayora C. (2018): Tratamiento sostenible de drenaje ácido de mina: Tecnología DAS-calizo en Mina Esperanza (Faja Pirítica Ibérica). Macla 23, En prensa.

Movilidad de contaminantes de drenajes ácidos de mina en un ambiente estuarino: El caso del vertido accidental de La Zarza (Huelva, España)

Rafael Pérez-López*, María Dolores Basallote, Carlos R. Cánovas, Francisco Macías, Manuel Olías, José Miguel Nieto

Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA). Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n, 21071, Huelva (España)
* corresponding author: rafael.perez@dgeo.uhu.es

Palabras Clave: Minería, Descarga de metales, Estuario | **Key Words:** Mining, Metal discharge, Estuary

INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de mina (AMD), un proceso principalmente relacionado con minería de sulfuros metálicos y de carbón, es una de las principales causas de contaminación de aguas en todo el mundo. Los sulfuros son estables en condiciones reductoras; sin embargo, la oxidación de estos minerales en condiciones atmosféricas libera en solución acidez, sulfatos, hierro y otros metales y metaloides que afectan a la calidad de los cuerpos de agua circundantes. Los ríos Odiel y Tinto (SO de España) están localizados en la Faja Pirítica Ibérica (FPI), la cual contiene algunos de los depósitos de sulfuros más grandes del mundo. La actividad minera desarrollada en la FPI ha dejado un legado de más de un centenar de distritos mineros abandonados, incluyendo cortas mineras, labores de interior y enormes volúmenes de residuos productores de AMD. Como resultado, las cuencas fluviales de los ríos Odiel y Tinto están severamente afectadas por AMD. Ambos ríos confluyen en un estuario común conocido como Ría de Huelva, el cual sufre una exposición crónica a la contaminación procedente de la actividad minera (Nieto et al., 2013).

En mayo de 2017, aprox. 270000 m^3 de aguas ácidas contenidas en la corta minera de La Zarza (FPI) fueron accidentalmente vertidos tras la rotura de un tapón de hormigón en una antigua galería conectada a dicha corta. Alrededor de 780 toneladas de Fe, 170 ton de Al, 2.15 ton de As y elevadas cantidades de otros contaminantes rápidamente alcanzaron el río Odiel y posteriormente el estuario de la Ría de Huelva (Olías et al., 2019). Los principales objetivos de este estudio son: (1) dilucidar el comportamiento de los contaminantes de origen minero durante la mezcla salina y la neutralización del AMD en el estuario, y (2) comprobar el efecto del vertido accidental de la Zarza en la concentración de los contaminantes en relación a los aportes crónicos que recibe el estuario.

METODOLOGÍA

Una vez que la pluma de contaminación procedente de La Zarza alcanzó el estuario de Huelva, se llevó a cabo una campaña de muestreo en barco (Fig. 1), desde el dominio fluvial del río Odiel (O14 a O1) al dominio marino (C8 a C1). Para evitar la posible contaminación por el barco, las muestras se tomaron a 10 m de profundidad usando una botella Van Dorn. Los parámetros físico-químicos se midieron in situ.



***Fig 1**. Mapa de localización de los puntos de muestreo.*

Las muestras se tomaron por duplicado: filtradas a 0.45 µm (fase disuelta) y sin filtrar (fases disuelta + particulada). Posteriormente, se acidularon con 1% de HNO_3 ultrapuro y se refrigeraron hasta su análisis mediante iCAP TQ ICP-MS en el Laboratorio de HydroSciences de la Universidad de Montpellier. Además, las alícuotas filtradas fueron también usadas para analizar cloruro por cromatografía iónica (Dionex DX-120) en la Universidad de Huelva. A partir de los miembros extremos (fluvial y marino), se realizó un modelo de mezcla en el estuario mediante el código MIX (Carrera et al., 2004) usando elementos con un

comportamiento claramente conservativo (Cl, Na, Sr y Li). Dicho modelo permite calcular los porcentajes de mezcla entre los miembros extremos y las concentraciones teóricas de cada elemento de origen minero, para así compararlas con las concentraciones medidas y discernir el comportamiento conservativo o no conservativo durante la mezcla estuarina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el estuario del Odiel, se observa un aumento progresivo del pH en el dominio fluvial desde valores de 3.1 (O14) a 7.3 (O1). El pH en el dominio marino presenta valores entre 7.6 (C8) y 8.0 (C1). El aumento de pH lleva asociado una disminución progresiva de la concentración disuelta de la mayoría de los contaminantes, tales como Fe, Pb, Cu, Zn, Co, Mn y Cd, como consecuencia principalmente de la dilución por mezcla con agua de mar. En el caso del Fe, cabe destacar un ligero aumento de las concentraciones disueltas a pH próximos a 8.0.

Para evitar el efecto de la dilución y clasificar la naturaleza conservativa (si se mantienen en solución) o no conservativa (si se transfieren al o desde el material particulado) de estos metales durante la mezcla estuarina, es necesario comparar las concentraciones medidas con aquellas calculadas con el código MIX. Elementos como Fe, Pb y Cu presentan concentraciones estimadas por encima de las medidas y, por tanto, son metales que precipitan durante la mezcla estuarina (Fig. 2a). Dada su abundancia, destacar que la mayor parte del Fe precipita a valores de pH entre 3.5 y 5.4, debido a la formación de schwertmannita, un oxihidroxisulfato de Fe de baja cristalinidad. Sin embargo, otros elementos como Zn, Co, Mn y Cd tienen concentraciones estimadas próximas a las medidas indicando un comportamiento conservativo, es decir, estos metales se mantienen en solución durante la mezcla estuarina (Fig. 2b).

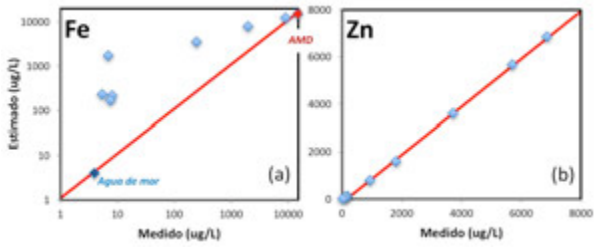


***Fig 2**. Concentración estimada con MIX vs. medida para (a) Fe como ejemplo de elemento no conservativo que precipita y (b) Zn como ejemplo de elemento conservativo que se mantiene en solución.*

Las concentraciones disueltas de otros elementos, tales como As y Sb, descienden en el dominio más fluvial (de pH 3.1 en O14 a 6.6 en O9) asociado a adsorción y/o coprecipitación con schwertmannita. Sin embargo, las concentraciones disueltas posteriormente aumentan hasta valores superiores incluso al miembro extremo fluvial debido probablemente a desorción desde el material particulado o incluso a su redisolución a altos valores de pH, lo que explicaría también el aumento de las concentraciones de Fe indicado anteriormente. El comportamiento de As y Sb es, por tanto, claramente no conservativo, mostrando concentraciones medidas muy por encima de las estimadas a altos valores de pH.

En definitiva, la mayor parte de los contaminantes transportados por los ríos, como Zn, Co, Mn, Cd, y parte del As y Sb, escapan a los procesos de mezcla estuarina y alcanzan el Océano Atlántico, proceso que se produce de forma crónica. Además, la comparación de las concentraciones obtenidas en estudios previos con los datos de este estudio demuestra que el vertido de La Zarza supuso un aumento significativo de la cantidad de contaminantes que alcanzó el estuario de Huelva (Fig. 3).

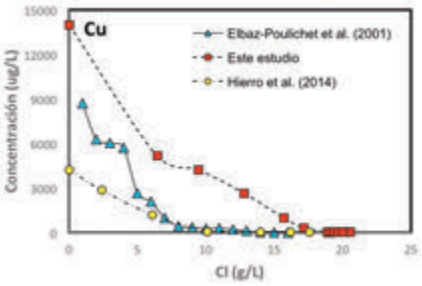


***Fig 3**. Comparación de los datos obtenidos en este estudio con estudios anteriores para Cu como ejemplo representativo del resto de metales.*

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el proyecto CAPOTE (CGL2017-86050-R).

REFERENCIAS

Carrera, J., Vázquez-Suñé, E., Castillo, O., Sánchez-Vila, X. (2004): A methodology to compute mixing ratios with uncertain end-members. Water Resour. Res., **40**, W12101.

Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Canovas, C.R., Olías, M., Ayora, C. (2013): Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 1. Hydrochemical characteristics and pollutant load of the Tinto and Odiel rivers. Environ. Sci. Pollut. Res., **20**, 7509-7519.

Olías, M., Canovas, C.R., Basallote, M.D., Macías, F., Pérez-López, R., Moreno-González, R., Millán-Becerro, R., Nieto, J.M. (2019): Causes and impacts of a mine water spill from an acidic pit lake (Iberian Pyrite Belt). Environ. Pollut., doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.011.

La mineralogía del suelo como indicador para el análisis de riesgos en zonas críticas mineras abandonadas

Carmen Pérez Sirvent (1*), María José Martínez Sánchez (1), Salvadora Martínez López (1), Lucia Belén Martínez Martínez (1), María Luz García Lorenzo (2), Manuel Hernández Córdoba (3)

(1)Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia. 3100. Murcia (España).
(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España).
(3) Departamento de Química Analítica. Universidad de Murcia. 3100. Murcia (España)
* corresponding author: melita@um.es

Palabras Clave: Bioaccesibilidad, Análisis de riesgos, Zona crítica minera **Key Words:** Bioaccesibility, Risk analysis, Mining Critical Zone.

INTRODUCCIÓN

Aquellas partes de la corteza terrestre que están en equilibrio inestable con el medioambiente se consideran zonas críticas. Son zonas críticas de elevado interés las zonas que han soportado actividades mineras y las áreas de influencia de las mismas. Por eso, es importante delimitar su perímetro, evaluar los riesgos presentes y futuros, proponer planes de restauración y programas de monitorización que permitan una gestión del riesgo sostenible. Los materiales de estas zonas son anomalías geogénicas de elementos traza potencialmente tóxicos (EPTs) como As, Zn, Cu, Cd, Pb, que son considerados de gran preocupación e importancia ambiental

Los indicadores que se proponen de forma genérica para estas zonas críticas son geoquímicos, estructurales, biológicos y sociopolíticos y afectan de diferente manera según la geozona evaluada siendo necesario realizar una adaptacion al área de estudio (WRI, 2003).

En este trabajo se propone integrar la mineralogía del suelo obtenida partir de la fracción menor de 2 mm como indicador en el análisis de riesgos para la salud y para los ecosistemas en zonas críticas mineras abandonadas.

MATERIAL Y MÉTODOS

Los materiales seleccionados proceden de las actividades mineras de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión, balsas de estériles y escombreras de desmonte, mezclados a veces con residuos de fundición de las menas metálicas y de tostación de piritas para la obtención de almagres, en general, de naturaleza muy variada y granulometría heterogénea. Constituyen una mezcla de materiales en la que se distinguen restos del tratamiento mecánico y metalúrgico de las menas beneficiadas, constituidos por roca encajante no alterada, roca encajante alterada, mineralización primaria (sulfuros metálicos), mineralización secundaria (alteración hidrotermal) y productos de alteración supergénica de los sulfuros. Constituyen un total de 180 muestras.

Las muestras de suelo y sedimento, una vez tamizadas (<2mm) y homogeneizadas, se analizaron determinando pH, CE, granulometría, y EPTs, valores totales mediante digestión con microondas y espectrometría de absorción atómica (con atomización en llama y/u horno de grafito) y fluorescencia atómica (As) y elutriados en relación 1:2 (suelo:agua). También se realizaron tests de bioaccesibilidad oral (Ruby et al., 1999), y otros ensayos para evaluar ecotoxicidad (Perez Sirvent et al., 2017). El análisis mineralógico se realizó mediante difracción de Rayos X con un difractómetro PW3040 Philips. Los difractogramas fueron interpretados con el programa X-powder, utilizando la base de datos PDF2 (Martín, 2004). Para el análisis estadístico se usó el software de IBM, SPSS, V 20.0.

RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 1*. Resumen estadístico de los resultados del análisis mineralógico semicuantitativo obtenido por DRX.*

	S.sol	Filos	O-H	Py	Jrs	Sd	Cal-Dol
Desv Estand	5,62	18,8	10,1	5,53	19,27	16,8	12,28
Máximo	60	78	47	29	92	71	46
$Percentil_{50}$	n.d	42	7	2	n.d	7	4
$Percentil_{75}$	n.d	57	17	6	16	29	22
$Percentil_{98}$	14	72	38	20	68	55	37

La tabla 1 resume los valores estadísticos (máximo, desviación estándar y diferentes percentiles) obtenidos del análisis mineralógico. La primera columna se refiere a los sulfatos polihidratados que suelen aparecer formando

eflorescencias (Perez Sirvent et al., 2016) y la columna de O-H agrupa los óxidos de Fe y los oxihidróxidos goethita, akaganeita, ferrihidrita, entre otros. Los filosilicatos están representados por clorita, micas, illita y greenalita. Pirita, hidroxisulfatos (jarosita), siderita, calcita y dolomita son otros minerales frecuentes en estos materiales (Pérez Sirvent et al., 2017). No se incluyen otros minerales como el cuarzo por no presentar una reactividad especifica en estos ambientes. Las muestras de balsas de estériles se caracterizan por tener una granulometría muy fina, pH bajo (<4) y contenidos altos en jarosita, oxihidroxidos y greenalita. Cuando se produce una granoselección, en el caso de antiguos vertidos al mar (Bahía de Portman, El Gorguel, etc.) la textura es mas gruesa, el pH es neutro y los minerales más característicos son siderita, filosilicatos y pirita. Ambos tipos de materiales tiene unos contenidos totales similares de EPTs (8000-14000 mg/Kg de Pb; 10000-20000 mg/Kg de Zn; 300-1500 mg/Kg de As) y unos % de bioaccesibilidad de 10-80% para Pb, 60-90% para Zn y de 1-15% para As.

Los materiales calizos se asocian a zonas de desmonte, zonas de inundación de ramblas, zonas de influencia, etc. Las concentraciones de los ETPs son mas bajas con valores medios de 300 mg/Kg de Pb; 350 mg/Kg de Zn y 70 mg/Kg de As.

La tabla 2 pretende sintetizar los principales procesos que tienen lugar en condiciones supergénicas en dos rangos de pH, indicando de forma esquemática los principales productos de alteración. La bioaccesibilidad fue estimada a partir de los datos obtenidos en los ensayos ecotoxicológicos, valores de elutriados y test de bioaccesibilidad oral, obteniendo las correspondientes correlaciones con la composición mineralógica.

A partir de estos datos se puede elaborar un indicador que determine la peligrosidad de la fuente contaminante en función de su comportamiento geoquímico, permitiendo realizar una estimación de riesgos más exacta y realista que la que se obtendría utilizando valores de concentración totales de EPTs.

Para ello es preciso obtener unos factores de regresión entre los valores bioaccesibles de los EPTs a considerar y la composición mineralógica, realizando una media ponderada que expresara el valor del indicador mineralogía.

REFERENCIAS

Martín, D. (2004): Qualitative, quantitative and microtextural powder X-ray diffraction analysis. Disponible en: http://www.xpowder.com/. (Consultado en junio de 2916).

Martínez Sánchez, M.J. & Pérez Sirvent, C. (2007): Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia. Universidad de Murcia y CARM. Murcia. 306 pp.

Pérez-Sirvent, C., Hernández-Pérez, C., Martínez-Sánchez, M.J., García-Lorenzo, M.L. Bech, J. (2016): Geochemical characterisation of surface waters, topsoils and efflorescences in a historic metal-mining area in Spain. J. Soils Sediments **16**, 1238-1252.

Pérez Sirvent, C., Martínez Sánchez, M. J., García Lorenzo, M.L., Martínez López S., Hernández Pérez C., Martínez Martínez L.B., Molina Ruiz, J., Bech Borras J.(2017): Proposals for the remediation of soils affected by mining activities in southeast Spain.. in: "Assessment, restoration and reclamation of mining influenced soils". J. Bech, C- Bini and M. Pashkevich, ed. Academic Press. 978-0-12-809588-1, 297--328

Ruby, M. V., Schoof, et al. (1999): Advances in Evaluating the Oral Bioavailability of Inorganics in Soil for Use in Human Health Risk Assessment. Environ. Sci. Technol. 33: 3697-3705.

World Resources Institute. (2003): Mining and critical ecosystems: Mapping the risks. ISBN 1-56973-554-9, 65p.

Tabla 2. *Grupos minerales presentes, productos de alteración y bioaccesibilidad*

Mineral	pH	Especies metales	Productos alteración	Bioaccesibilidad
Silicatos	Ácido	Fe(II), Fe(III), Al, AsO_4H_3, Cd, Zn, Pb, Cu, Ca, K	SiO_2.x H_2O, $Fe(OH)_3$, caolinita, greenalita.	Muy baja
	Básico	$Fe(OH)_3$, AsO_4, $Al(OH)_3$, $X(OH)_2$, XCO_3. X= Cd, Zn, Pb	SiO_2.x H_2O, $Fe(OH)_3$, minerales de la arcilla, calcita, yeso	Muy baja
Sulfuros	Ácido	Fe(II) , Fe(III) , AsO_4H_3, Cd, Zn, Pb, Cu, H_2SO_4.	X CO_3, XSO_4, XSO4.nH2O, copiapitas – halotrichitas, jarosita:, $Fe(OH)_3$	Baja
	Básico	SO_4, $Fe(OH)_3$, AsO_4, $X(OH)_2$, XCO_3.	XCO_3, yeso, ferrihidrita, goetita, akaganeita.	Media
Carbonatos	Ácido	Fe(II) , Fe(III) , AsO_4H_3, Cd, Zn, Pb,	ferrihidrita, goethita, akaganeita	Alta
	Básico	No reaccionan		Alta
Oxihidrox	Ácido	Fe(II) , Fe(III) , AsO_4H_3, Cd, Zn, Pb,	ferrihidrita, goethita, akaganeita	Bajo
	Básico	Carbonatos		Bajo
Magnetita Hematites	Acido	Fe(II) , Fe(III) , AsO_4H_3, Cd, Zn, Pb, Cu	ferrihidrita, goethita, akaganeita	Bajo
	Básico	No reaccionan		Muy bajo
Sulfatos hidratados	Ácido	Fe(II) , Fe(III) , Cd, Zn, Pb, Cu	XCO_3. X= Cd, Zn, Pb, Cu, calcita, yeso, ferrihidrita, goethita, akaganeita	Muy alta
	Básico	SO_4, $Fe(OH)_3$, $X(OH)_2$, XCO_3. X= Cd, Zn, Pb, Cu.	XCO_3. X= Cd, Zn, Pb, Cu, calcita, yeso, ferrihidrita, goetita, akaganeita	Muy alta
Sulfatos anhidros	Ácido	No reaccionan		Bajo
	Básico	No reaccionan		Bajo
Jarositas	Ácido	Solo en jarositas de reciente formación y mal cristalizadas		Bajo
	Básico	Oxihidróxidos de Fe y carbonatos		Bajo

Depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos encajados en rocas ultramáficas (Cuba oriental): un producto de ofiolitas tipo inicio de subducción

Joaquín A. Proenza (1*), Thomas Aiglsperger (2), Harlison Torres-Herrera (3), José María González-Jiménez (4), Angélica Isabel Llanes Castro (5), Lisard Torró (6), Antonio García-Casco (4)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Universitat de Barcelona (España)
(2) Department of Civil Engineering and Natural Resources. Luleå University of Technology (Sweden)
(3) Fundación Universitaria del Área Andina – Sede Valledupar (Colombia)
(4) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada (España)
(5) Departamento de Petrología y Mineralogía, Instituto de Geología y Paleontología (Cuba)
(6) Facultad de Ciencias e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima 15088 (Perú)
* corresponding author: japroenza@ub.edu

Palabras Clave: Sulfuro masivo volcanogénico (SMV), Roca ultramáfica, Ofiolita tipo inicio de subducción.
Key Words: Volcanogenic massive sulfide (VMS), Ultramafic rock, Subduction-initiation ophiolite.

INTRODUCCIÓN

Los depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos (VMS) encajados en rocas ultramáficas representan una subtipología poco frecuente dentro de los depósitos tipo VMS y sus equivalentes actuales. Estos depósitos han sido descritos como una nueva categoría de VMS ("tipo Atlántico") o como una subcategoría dentro de los VMS tipo Chipre (Melekestseva et al., 2013).

Las ofiolitas de Cuba oriental (región de Habana-Matanzas) contienen varios depósitos VMS encajados en rocas ultramáficas ofiolíticas (Fig. 1a). Estos depósitos tienen una larga historia de extracción de cobre (desde 1580) y representan él único ejemplo de esta subtipología de VMS en la región del Caribe. En esta contribución se presentan nuevos datos geoquímicos, texturales y mineralógicos de estas mineralizaciones. Los resultados de este estudio son integrados con modelos petrogenéticos y geodinámicos actualizados de las ofiolitas que afloran en esta región del Caribe. Proponemos que los depósitos estudiados pudieron haberse formado durante los estadios iniciales de estructuración de la litosfera oceánica en una región de ante-arco (ofiolita tipo "inicio de subducción").

GEOLOGÍA, GEOQUIMICA Y MINERALOGÍA

La ofiolita de Habana-Matanzas está constituida por escamas tectónicas de peridotitas serpentinizadas y, en menor medida, de cuerpos de gabros y de rocas volcánicas característicos de los niveles corticales de una secuencia ofiolítica ideal. Las escamas ofiolíticas forman parte de un sistema de cabalgamientos imbricados definido por el apilamiento de láminas tectónicas enraizadas hacia el sur, y que superpone las unidades ofiolíticas sobre los materiales carbonatados del paleomargen mesozoico de la plataforma de Bahamas.

Los depósitos VMS objeto de este estudio se encuentran encajados en zonas de fallas de dirección predominante NE-SW y E-W (Llanes et al., 2013) que cortan a las rocas ultramáficas representativas de la parte superior del manto (harzburgitas serpentinizadas). La mineralización en estos depósitos se presenta en forma de lentes masivos, venas y diseminaciones, y está caracterizada por altos contenidos de Cu, Co, Ag, Au (hasta 4,8 ppm) y elementos del grupo del platino (hasta 1,5 ppm).

En los depósitos estudiados (Loma Majana, Salomón), la mineralización se compone principalmente de pirrotina (>70 %; Fig. 1b), pirita y calcopirita, y cantidades menores de pentlandita rica en Co, electrum, diarseniuros de Co-Ni-Fe (saflorita-rammelsbergita-lollingita) con inclusiones de electrum y sulfoarseniuros de Co-Ni-Fe (cobaltita- gersdorfita-arsenopirita) (Fig. 1c). Además, dentro de la masa de sulfuros se encuentran cristales diseminados de cromita rica en Cr [#Cr = (Cr/Cr+Al) ~ 0,7]. Las relaciones texturales muestran al menos tres estadios de mineralización: i) mineralización primaria dominada por pirrotina, ii) una segunda paragénesis comprende pirita y calcopirita, y iii) una mineralización tardía con arseniuros y sulfoarseniuros de Co-Ni-Fe con inclusiones de Au-Ag.

CONSIDERACIONES FINALES

Los depósitos VMS actuales encajados en rocas ultramáficas se asocian a los denominados *oceanic core complex* sistemáticamente exhumados, mediante fallas de

despegue extensional (*detachment faulting*), en dorsales de expansión lenta y ultra lenta (< 50 mm/año; Knight et al., 2018 y referencias en este artículo).

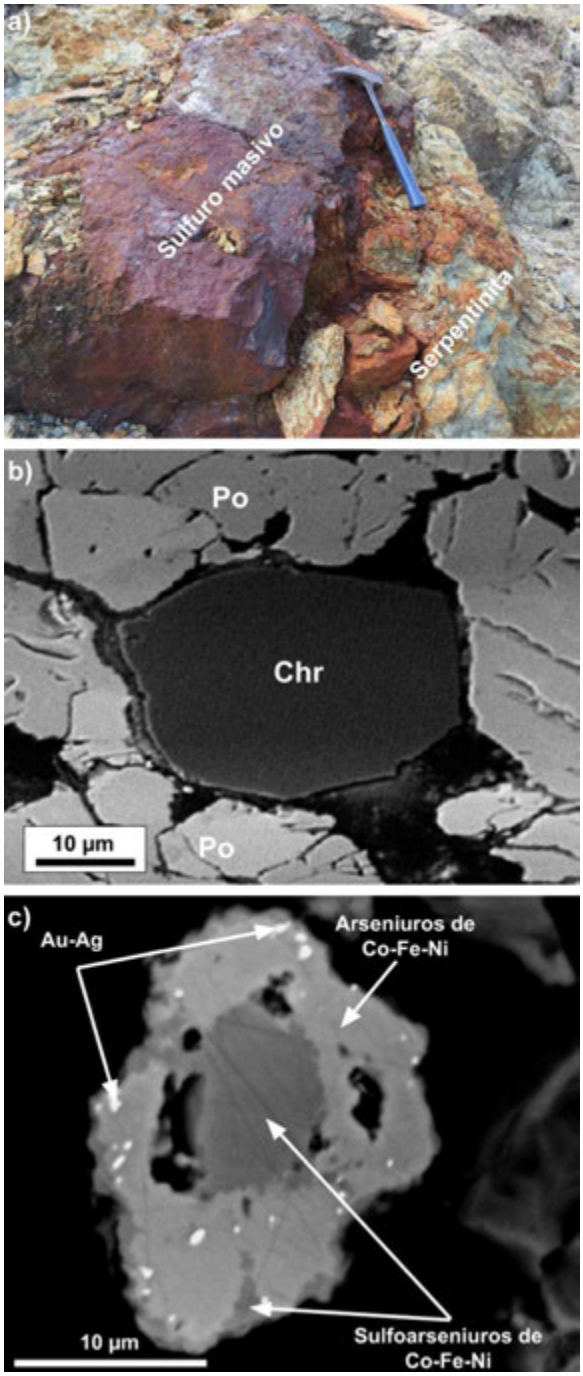


***Fig 1**. a) Cuerpo de sulfuro masivo encajado en serpentinita, depósito Majana, ofiolitas de Habana-Matanzas, Cuba oriental; b) grano de cromita (chr)) rica en Cr englobado en pirrotina (Po); c) diarseniuros de Co-Fe-Ni parcialmente reemplazados por sulfoarseniuros de Co-Fe-Ni. Nótese las inclusiones de electrum en los diarseniuros.*

Sin embargo, los depósitos de la región de Habana-Matanzas encajan en peridotitas mantélicas muy empobrecidas típicas de zona de suprasubducción (SSZ: patrones de REE con morfología en forma de U, cromita accesoria con #Cr >0,6; ortopiroxenos pobres en Al y Ca). La cromita accesoria presente en los propios sulfuros masivos, e interpretada como relicto de la peridotita que fue reemplazadas por la mineralización, también tiene una composición típica de peridotitas de SSZ [#Cr ~ 0,7]. Este ambiente geodinámico de formación también es consistente con la composición de las rocas basálticas de los niveles superiores de las ofiolitas de Habana-Matanzas, las cuales han sido clasificadas como boninitas, toleítas de arco de isla pobres en Ti y toleítas de arco de isla "normales". Todas estas rocas son indicativas de un contexto de ante-arco generado durante los primeros estadios magmáticos en un régimen extensional ligado al inicio de la subducción y al nacimiento de un arco-isla intraoceánico. Una situación similar se ha sugerido para explicar el origen de los depósitos de VMS encajados en rocas ultramáficas en los Urales, cuya formación también ha sido relacionada con los estadios iniciales de formación de un arco de islas volcánicas (Nimis et al., 2008). Aunque hay varios ejemplos documentados de depósitos VMS actuales encajados en rocas ultramáficas en dorsales centro oceánicas de expansión lenta y ultra-lenta, en el registro geológico los depósitos se preservan en ofiolitas tipo SSZ, y preferentemente en el subtipo "inicio de subducción". *Oceanic core complex*, similares a los descritos en las dorsales de expansión lenta y sobre los cuales descargan los sistemas hidrotermales que forman los VMS encajados en rocas ultramáficas, han sido parcialmente preservados en ofiolitas tipo "inicio de subducción" donde los niveles mantélicos fueron exhumados previamente a la obducción (Tremblay et al., 2009).

REFERENCIAS

Knight, R.D., Roberts, S., Webber, A.P. (2018): The influence of spreading rate, basement composition, fluid chemistry and chimney morphology on the formation of gold-rich SMS deposits at slow and ultraslow mid-ocean ridges. Miner. Deposita, **53**, 143-152.

Llanes, A. (2013): Field trip guide to Havana Matanzas ophiolite and associated mineralization. Field Workshop, Havana-Matanzas, Cuba April 6-7, 2013, 16pp

Melekestseva I.Y., Zaykov, V.V., Nimis, P., Tret'yakov, G.A., Tessalina, S.G. (2013): Cu–(Ni–Co–Au)-bearing massive sulfide deposits associated with mafic–ultramafic rocks of the Main Urals Fault, South Urals: Geological structures, ore textural and mineralogical features, comparison with modern analogs. Ore Geol. Rev., **52**, 18-36.

Nimis, P., Zaykov, V.V., Omeneto, P., IYu, Melekestseva, Tesalina, S.G., Orgeval, J.-J. (2008): Peculiarities of some mafic–ultramafic- and ultramafic-hosted massive sulfide deposits from the Main Uralian Fault Zone, Southern Urals. Ore Geol. Rev., **33**, 49–69.

Tremblay, A., Meshi, A., Bédard, J.H. (2009): Oceanic core complexes and ancient oceanic lithosphere: Insights from Iapetan and Tethyan ophiolites (Canada and Albania). Tectonophysics, **473**, 36-52.

Minerales super-reducidos en ofiolitas: No siempre una evidencia de manto profundo. El ejemplo de Cuba Oriental

Núria Pujol-Solà (1*), Joaquín A. Proenza (1), Antonio Garcia-Casco (2,3), José María González-Jiménez (2), Vanessa Colás (4), Àngels Canals (1), Joan Carles Melgarejo (1), Fernando Gervilla (2,3)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)
(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18002, Granada (España)
(3) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-UGR, 18100 Armilla, Granada (España)
(4) Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Ciudad de México (México)
* corresponding author: npujolsola@ub.edu

Palabras Clave: cromitita, moissanita, olivino, manto | **Key Words:** chromitite, moissanite, olivine, mantle

INTRODUCCIÓN

En los niveles mantélicos de varios complejos ofiolíticos (p. ej.: China, Tíbet, Rusia, Turquía, Albania) se han encontrado recientemente minerales indicadores de condiciones de ultra-alta presión (>10 GPa y >300 km; p. ej. diamante, pseudomorfos de coesita y stishovita) y de condiciones super-reducidas (de 4 a 7 órdenes de magnitud por debajo del tampón IW; p. ej. elementos nativos, aleaciones, carburos, nitruros y fosfuros) que se suponen propias del manto profundo, junto a minerales formados típicamente en la corteza continental (p. ej. circón, cuarzo, andalucita, cianita, etc.). El origen de esta compleja asociación mineral es actualmente un tema de intenso debate, con varios modelos propuestos: reciclaje en niveles profundos del manto, plumas mantélicas, contaminación de la placa subducente, impacto de rayos de tormenta y plumas frías (Pujol-Solà et al., 2018; Xiong et al., 2019 y referencias en estos artículos).

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos tras el estudio de muestras de cromitita y rocas asociadas (gabros y dunitas) en la transición manto-corteza de las ofiolitas de Cuba oriental. Los resultados sugieren que las fases super-reducidas en las rocas ofiolíticas se formaron a baja presión y baja temperatura durante el proceso de serpentinización.

CONTEXTO GEOLÓGICO

En la parte más oriental de la isla de Cuba se encuentra el macizo ofiolítico cretácico de Moa-Baracoa (Iturralde-Vinent, 1996), el cual se caracteriza por la preservación de una zona de transición manto-corteza (MTZ, por sus siglas en inglés) bien desarrollada. La MTZ se compone de harzburgitas, dunitas, peridotitas impregnadas (clinopiroxeno y plagioclasa) y diques y sills de gabro. En esta zona se encuentran numerosos cuerpos de cromititas ricas en Al (Proenza et al., 1999). Estos cuerpos presentan formas tabulares a lenticulares y son concordantes con la foliación de la peridotita encajante, estando frecuentemente encajados en cuerpos de dunita. En múltiples casos, los cuerpos de cromitita incluyen (Fig. 1), o están en contacto con, diques y sills de gabro de tamaño variable.

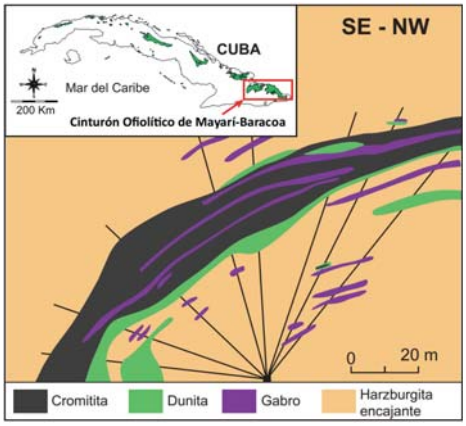


***Fig 1**. Corte geológico del yacimiento de cromita de Mercedita. En el recuadro superior se indica la localización de las ofiolitas estudiadas (modificado de Pujol-Solà et al., 2018).*

RESULTADOS

Estudios de microscopía óptica y electrónica y microRaman, han permitido identificar diferentes fases en las cromititas: lamelas orientadas de clinopiroxeno (Fig. 2a) y rutilo en la cromita, granos de moissanita en cromita y en la matriz alterada (Fig. 2b), fracturas secundarias selladas con inclusiones de carbono amorfo, serpentina poligonal, lizardita, magnetita, CH_4, corindón, carbonatos y cuarzo, y granos de Cu nativo y aleación de Fe-Mn en concentrados minerales.

También se han encontrado fases similares en cristales de olivino de diques de gabro y dunitas asociadas. En el olivino destacan las inclusiones de magnetita, serpentina y CH_4 (Fig. 3); si bien, también se han encontrado inclusiones aciculares de ilmenita y espinela cromífera.

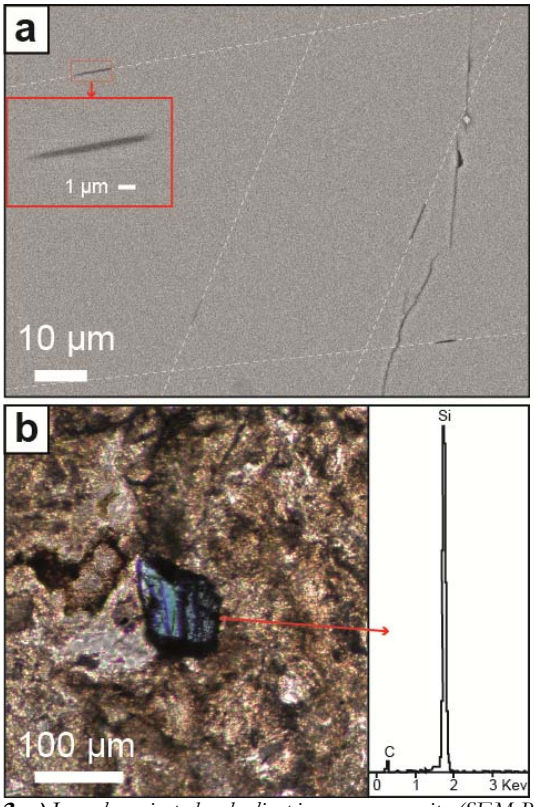


Fig 2. a) *Lamelas orientadas de clinopiroxeno en cromita (SEM-BSE);* ***b)*** *Grano de moissanita encajado en la matriz alterada de la cromitita (microscopio óptico) y espectro EDS del grano.*

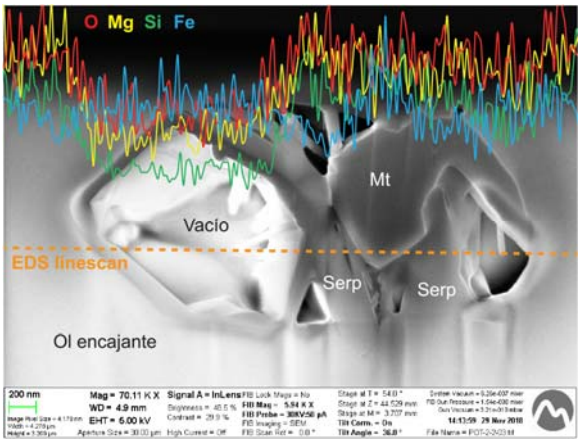


Fig 3*. Imagen de FIB-SEM de una inclusión con magnetita y serpentina en olivino. Los perfiles indican la abundancia de los elementos en la línea de análisis (EDS linescan).*

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En la zona estudiada hay evidencias de relación genética entre los diques de gabro no metamorfizados y los cuerpos de cromitita serpentinizados. Esta relación geológica y petrogenética descarta un origen de (ultra)alta presión para los minerales descritos anteriormente. Contrariamente, las lamelas de exsolución (clinopiroxeno y rutilo) se habrían formado durante el enfriamiento de la cromita en el manto. Las fases super-reducidas (p. ej. moissanita, carbono amorfo, Cu nativo y aleación de Fe-Mn) se formaron en microambientes super-reducidos durante la serpentinización en condiciones de baja presión y baja temperatura. Estas condiciones super-reducidas se relacionan con los fluidos C-H-O involucrados en los primeros estadios de la serpentinización de las peridotitas en ambientes submarinos (Golubkova et al., 2016). En las reacciones de hidratación, el componente H_2O del fluido se consume para formar fases hidratadas (serpentina), de modo que los fluidos C-H-O pueden alcanzar saturación en C y precipitar fases de C (p. ej. moissanita, carbono amorfo y grafito). Estos procesos de serpentinización quedan registrados en las inclusiones de serpentina–magnetita–CH_4 que se encuentran en los olivinos de los gabros. Finalmente, las fases de corteza continental (p. ej. corindón?, cuarzo, circón) podrían representar xenocristales introducidos en el manto por subducción y emplazados en la corteza mediante plumas frías.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2015-65824 del Ministerio de Economía y Competitividad concedido a JAP, así como el contrato FPU-15/0678 concedido a NPS y el contrato del Programa Ramón y Cajal 2015-17596 concedido a JMGJ.

REFERENCIAS

Golubkova, A., Schmidt, M.W., Connolly, J.A. (2016): Ultra-reducing conditions in average mantle peridotites and in podiform chromitites: a thermodynamic model for moissanite (SiC) formation. Contrib. Mineral. Petr. **171(5)**, 41.

Iturralde-Vinent, M. Introduction to Cuban geology and geophysics. Ofiolitas y Arcos Volcánicos de Cuba. Miami, Florida, International Geological Correlation Programme, 1996, Project 364, 3–35.

Proenza, J.A., Gervilla, F., Melgarejo, J.C., Bodinier, J.L. (1999): Al- and Cr-rich chromitites from the Mayarí-Baracoa ophiolitic belt (eastern Cuba), consequence of interaction between volatile-rich melts and peridotites in suprasubduction mantle. Econ. Geol. **94**, 547–566.

Pujol-Solà, N., Proenza, J., Garcia-Casco, A., González-Jiménez, J., Andreazini, A., Melgarejo, J., Gervilla, F. (2018): An Alternative Scenario on the Origin of Ultra-High Pressure (UHP) and Super-Reduced (SuR) Minerals in Ophiolitic Chromitites: A Case Study from the Mercedita Deposit (Eastern Cuba). Minerals **8(10)**, 433.

Xiong, F., Liu, Z., Kapsiotis, A., Yang, J., Lenaz, D., Robinson, P.T. (2019): Petrogenesis of lherzolites from the Purang ophiolite, Yarlung-Zangbo suture zone, Tibet: origin and significance of ultra-high pressure and other 'unusual'minerals in the Neo-Tethyan lithospheric mantle. Int. Geol. Rev. 1-27.

Asociación talco-fengita en esquistos blancos de la Zona Interna del Rif, Norte de Marruecos

Mª Dolores Rodríguez-Ruiz (1*), Isabel Abad (2), María J. Bentabol (1), Carlos Sanz-de-Galdeano (3)

(1) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga, 29071, Málaga (España)
(2) Departamento de Geología. Universidad de Jaén, 23071, Jaén (España)
(3) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC–Universidad de Granada, 18071, Granada (España)
* corresponding author: mdrodriguez@uma.es

Palabras Clave: SEM/TEM, Talco, Orógeno Bético-Rifeño. | **Key Words:** SEM/TEM, Talc, Betic-Rif Orogen.

INTRODUCCIÓN

La asociación talco-fengita como indicador de condiciones metamórficas de presión alta (H*P*) se conoce desde la publicación de Abraham y Schreyer (1976). Los estudios experimentales y teóricos (Schreyer, 1985; Massonne y Schreyer, 1989; Wei y Powell, 2003; entre otros) han demostrado que esta asociación es estable en condiciones de H*P* (>10kbar), siendo muy común en esquistos de cinturones orogénicos (Chopin, 1981; Izadyar et al., 2000; entre otros).

La mayoría de los estudios sobre las reacciones que conducen a la formación de la asociación talco-fengita se limitan a temperaturas >500ºC y *P* >5kbar. El hallazgo de esta asociación en las rocas metapelíticas triásicas de la unidad de Beni Mezala (Unidades de Federico de la Zona Interna del Rif) llevó a Bouybaouène (1993) a deducir condiciones metamórficas de 550ºC/20kbar. Sin embargo, la presencia de la asociación pumpellyita-actinolita y la composición de varias fases en venas de cuarzo de esta unidad indicaron condiciones metamórficas locales tan bajas como los ~250ºC/2kbar (Ruiz Cruz et al., 2010). Este trabajo se ha centrado en la caracterización de la asociación talco-fengita de los esquistos blancos de la unidad de Beni Mezala mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (HRTEM), con el fin de corroborar la existencia de la misma bajo condiciones de *P* y temperatura (*T*) diferentes a las previamente sugeridas por otros autores.

CONTEXTO GEOLOGICO Y MATERIALES

La Zona Interna de la Cordillera del Rif, sector más occidental de las Cadenas Alpinas mediterráneas, está constituida por dos complejos metamórficos superpuestos tectónicamente: Sébtide (inferior) y Gomáride (superior); que equivalen al Alpujárride y Maláguide de las Cordilleras Béticas, respectivamente. Las Unidades de Federico se sitúan entre ambos complejos (Sanz de Galdeano et al., 2001) y en Ceuta, se caracterizan por ser tres unidades superpuestas tectónicamente, que de abajo arriba son: Beni Mezala, Boquete de Anyera y Tizgarín. La asociación talco-fengita, en este estudio, solo ha sido detectada en los esquistos blancos de la parte superior triásica de la unidad de Beni Mezala.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los esquistos blancos consisten en bandas claras y pardas subparalelas, con tamaños de grano muy pequeño (Fig. 1a). Los diagramas de XRD indican que están constituidos por cuarzo, feldespato potásico, albita, moscovita, interestratificado clorita-vermiculita (ML), talco, minerales del grupo del caolín y hematites. El índice de cristalinidad y el parámetro *b* de la mica blanca es 0,24ºΔ2θ y 9,029 A respectivamente. Estos valores se corresponden con condiciones de epizona, de acuerdo con Warr y Ferreiro-Mählmann (2015) y la facies de *P* intermedia de Guidotti y Sassi (1986).

Las imágenes obtenidas a partir de electrones retrodispersados (BSE) y de espectroscopía por dispersión de energía (EDX; Fig. 1b) indican que las áreas pardas de la imagen óptica, están constituidas por fengita, rutilo y feldespato potásico describiendo la foliación, mientras que las bandas claras consisten en mica blanca potásica desorientada, vermiculita, minerales del grupo del caolín, cuarzo y albita. Las zonas más oscuras (flechas Fig. 1a y 1b) son fundamentalmente ML. Sin embargo, no se han identificado granos discretos de talco, ni en microscopía óptica ni en BSE-SEM. Como los datos de EDX de las fengitas se caracterizan por contenidos en Fe+Mg de hasta 0,76 *apfu*, contenidos en Al^{VI} <1,71 *apfu*, una ocupación octaédrica >2 *apfu* (hasta 2,18 *apfu*) y el contenido en la interlámina <0,90 *apfu* se deduce que, probablemente, el talco pudiera estar intercrecido con la fengita a escala nanométrica.
Las imágenes de HRTEM muestran la presencia de intercrecimientos de fengita, vermiculita y ML (Fig. 1c).

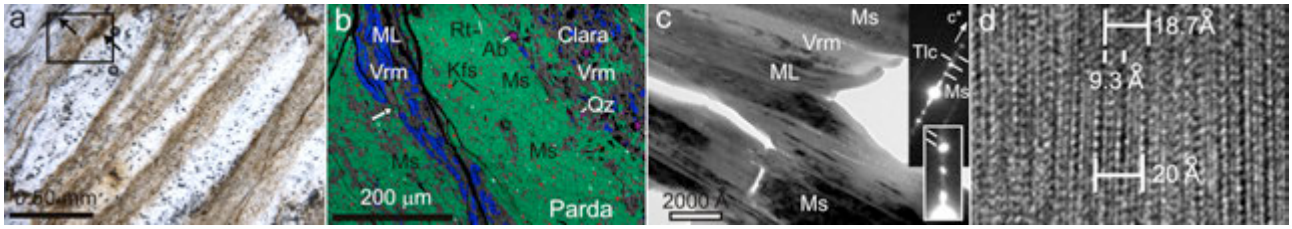


***Fig 1**. a: Imagen óptica (luz polarizada). b: Imagen EDX del recuadro de a. c: Intercrecimientos de fengita, vermiculita y ML, la difracción electrónica muestra la presencia de fengita (Ms) y talco con la misma orientación. d: Fengita (20 Å) con dominios de espaciado de la lámina de 9,30 Å.*

Algunas difracciones electrónicas obtenidas en grandes paquetes de fengitas exhiben reflexiones que podrían ser atribuibles al talco (Fig. 1c, recuadro). Las imágenes de franjas reticulares de estos paquetes muestran un aspecto que recuerda a las exsoluciones de talco en wonesita descritas por Veblen (1983). Además, algunas de estas imágenes permiten observar espaciados de 9,3 Å (Fig. 1d). Los datos de microanálisis de estas zonas presentan contenidos en Mg superiores a 0,57 *apfu* y ocupación octaédrica de hasta 2,24 *apfu*. Todos estos resultados sugieren que el talco forma una estructura en dominios dentro de los paquetes de fengitas.

El contenido medio de Si de las fengitas, substrayendo el talco que puedan tener según los diagramas de XRD, es 3.18 *apfu*. Según el rango de *T* estimado para estas rocas (150-350ºC, Rodríguez Ruiz et al., 2019) el contenido en Si de la fengita corresponde a una *P* ~4 kbar según el geobarómetro de Massonne y Schreyer (1987), que es coherente con la estimación a partir del parámetro *b*.

CONCLUSIONES

Esta investigación evidencia la existencia de talco junto a fengita en rocas afectadas por un metamorfismo de presión intermedia y temperaturas por debajo de 400ºC, si bien, texturalmente, el talco no forma paquetes discretos. Los detalles texturales y químicos encontrados en estas rocas, indican que micas muy ricas en Fe-Mg se han transformado parcialmente en un intercrecimiento lamelar de fengita y talco. Los dominios nanométricos de talco presentes en la fengita representan un nuevo ejemplo de exsoluciones en micas, ya predicho por Veblen (1983). La existencia de micas blancas fengíticas y, por tanto, con contenidos en Si más altos de lo usual en las moscovitas, no necesariamente refleja condiciones de alta *P*, características de las asociaciones talco-fengita descritas con anterioridad.

AGRADECIMIENTOS

A María Dolores Ruiz Cruz por su inestimable ayuda en el marco de esta investigación. Grupos de investigación RNM-199 y RNM-325 de la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

Abraham, K. & Schreyer, W. (1976): A Talc-Phengite Assemblage in Piemontite Schist from Brezovica, Servia, Yugoslavia. J. Petrol., **17**, 421-439.

Bouybaouène, M.L. (1993): Étude pétrologique des metapelites des Sebtides supérieures, Rif interne, Maroc : Une évolution métamorphique de haute pression. Tesis doctoral, L'Universite Mohammed V, Rabat, Marruecos, 160 p.

Guidotti, C.V. & Sassi, F.P. (1986): Classification and correlation of metamorphic facies series by means of muscovite b_0 data from low-grade metapelites. N. Jb. Mineral. Abh., **153**, 363-380.

Massonne, H. & Schreyer, W. (1987): Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite, and quartz. Contrib. Mineral. Petrol., **96**, 212-224.

— & — (1989): Stability field of the high-pressure assemblages talc-phengite and two new phengite barometers. Eur. J. Mineral., **1**, 391-410.

Rodríguez-Ruiz, M.D., Abad, I., Bentabol, M.J. (2019). Evolución diagenético-metamórfica en el antiforme de Beni Mezala (Rif septentrional, Marruecos). Macla, **24**.

Ruiz Cruz, M.D., Sanz de Galdeano, C., Álvarez-Valero, A., Rodríguez Ruiz, M.D., Novák, J. (2010): Pumpellyite and coexisting minerals in metapelites and veins from the Federico Units in the Internal Zone of the Rif, Spain. Can. Min., **48**, 183-203.

Sanz de Galdeano, C., Andreo, B., García-Tortosa, F.J., López Garrido, A.C. (2001): The Triassic palaeogeogegraphic transition between the Alpujarride and Malaguide complexes. Betic-Rif Internal Zone (S Spain, N Morocco): Palaeogeogr., Palaeocl., **167**, 157-173.

Schreyer, W. (1985): Metamorphism of crustal rocks at mantle depth: High-pressure minerals and mineral assemblages in metapelites. Fortschr. Miner., **63**, 227-261.

Veblen, D.R. (1983): Exsolution and crystal chemistry of the sodium mica wonesite. Am. Mineral., **68**, 554-565.

Warr, L.N. & Ferreiro-Mählmann, R. (2015): Recommendations for Kübler Index standardization. Clay Minerals, **50**, 283-286.

Wei, C. & Powell, R. (2003): Phase relations in high-pressure metapelites in the system KFMASH (K_2O-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O) with application to natural rocks. Contrib. Mineral. Petrol., **145**, 301-315.

Evolución diagenético-metamórfica en el antiforme de Beni Mezala (Rif Septentrional, Marruecos)

Mª Dolores Rodríguez-Ruiz (1), Isabel Abad (2*), María J. Bentabol (1)

(1) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga, 29071, Málaga (España)
(2) Departamento de Geología y CEACTierra. Universidad de Jaén, 23071, Jaén (España)
* corresponding author: miabad@ujaen.es

Palabras Clave: geotermómetro, Gomáride, Índice de Kübler, filosilicatos, SEM/TEM. | **Key Words:** geothermometer, Gomáride, Kübler Index, phyllosilicates, SEM/TEM.

INTRODUCCIÓN

La determinación de las condiciones de metamorfismo en materiales de grano fino afectados por condiciones de grado bajo (< 300ºC) implica una serie de dificultades ligadas, fundamentalmente, a la falta de equilibrio químico, la existencia de intercrecimientos, relaciones texturales no evidentes, etc. A pesar de ello, hay criterios cualitativos basados en el politipismo de ciertos filosilicatos, tamaño de dominio cristalino y/o caracterización química de micas y cloritas que permiten llevar a cabo una estimación de las condiciones de presión y temperatura alcanzadas durante el metamorfismo de grado bajo.

En este caso, se presentan algunos de los resultados más relevantes del estudio de los materiales del antiforme de Beni Mezala, con especial énfasis en los filosilicatos. Para ello, además de difracción de rayos X (XRD), se han usado técnicas de microscopía electrónica (SEM y TEM). Este tipo de trabajos se han llevado a cabo en la Cordillera Bética, en las unidades equivalentes a las de la Zona Interna del Rif (Abad et al., 2003; Ruiz-Cruz et al., 2005; entre otros), sin embargo, la parte más meridional del orógeno Bético-Rifeño ha sido estudiada, sobre todo, desde el punto de vista estructural y paleogeográfico (Durand-Delga y Fontboté, 1980; Zaghloul et al., 2010; entre otros).

CONTEXTO GEOLÓGICO Y MATERIALES

Los materiales estudiados pertenecen a la Zona Interna de la Cordillera del Rif, que junto a la Cordillera Bética son las cadenas alpinas más occidentales del Mediterráneo. La Zona Interna del Rif está formada por dos complejos tectónicos, el Sébtide y el Gomáride (Alpujárride y Maláguide, respectivamente, en la Bética). Las diferencias entre ambos radican en la litología y el grado metamórfico. En la transición se han definido las Unidades de Federico. Las muestras, tomadas entre Ceuta y Fnideq, pertenecen al Gomáride y a las Unidades de Federico. En esta zona se han distinguido varias unidades tectónicas superpuestas que de arriba abajo son: Beni Hozmar, Koudiat Tizian y Akaili (Gomáride) y Tizgarín, Boquete de Anyera y Beni Mezala (Unidades de Federico). Los materiales estudiados son de edad permo-triásica, areniscas y lutitas rojas en el Gomáride y filitas, esquistos y cuarcitas en las unidades de características intermedias (Federico) ubicadas entre el Gomáride y el Sébtide.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de los difractogramas de rayos X indica que el cuarzo, los feldespatos y las micas potásicas son las principales fases minerales. En el caso del Complejo Gomáride, los filosilicatos más característicos son la illita, caolinita y cantidades menores de interestratificados illita/esmectita y clorita trioctaédrica (Beni Hozmar). Los interestratificados desaparecen en Koudiat Tizian, sin embargo, aparece una clorita di-trioctaédrica. Finalmente, las muestras de Akaili se caracterizan por la presencia de illita, dickita y la clorita di-trioctaédrica. Para las Unidades de Federico, mientras que la unidad de Tizgarín se caracteriza por la presencia de illita, pirofilita, dickita y cloritas (tri- y di-trioctaédricas), los filosilicatos mayoritarios de las Unidades de Federico más profundas son moscovita, clorita y, frecuentemente, paragonita. Además, ocasionalmente, en la unidad más profunda (Beni Mezala) aparecen margarita, vermiculita, clorita/vermiculita y talco.

Respecto a los parámetros cristaloquímicos, en el caso del Índice de Kübler (KI), los resultados obtenidos de la fracción <2μm oscilan entre 1,50-0,37 º2θ en el Gomáride, lo que indica condiciones de diagénesis hasta valores de anquizona débil. Sin embargo, en las Unidades de Federico, los valores del índice de cristalinidad de la illita (KI) oscilan entre 0,43-0,21 º2θ, (anquizona intensa en Tizgarín – epizona en Boquete de Anyera y Beni Mezala), con cristalinidades mayores para muestras más

profundas. El hecho de que el KI de las muestras del Gomáride tratadas con etilenglicol sea menor que el KI obtenido de la fracción seca, confirma la presencia de Ilt/Sm en las mismas. El valor medio del parámetro *b* de las micas dioctaédricas de las muestras del Gomáride es 9,005 Å y 9,011 Å el de las de Federico. Estos valores son indicativos de condiciones metamórficas de presión intermedia de acuerdo con Guidotti y Sassi (1986). El politipo predominante de las micas es el $2M_1$, si bien en algunas muestras del Gomáride se ha identificado también el 1*M* y el 3*T* en muestras más profundas de Federico, que sugieren presiones mayores a las estimadas mediante el parámetro **b**.

Desde el punto de vista textural, las areniscas gomárides se caracterizan por la presencia de cemento arcilloso que en las unidades superiores es caolinítico y hacia abajo incluye dickita, illita-K, illita Na-K y clorita di-trioctaédrica. Las imágenes de TEM muestran paquetes de filosilicatos de varias decenas de nm, típicos de arcillas diagenéticas. Las diferencias de contraste en algunos paquetes de illitas se deben a la presencia de capas de esmectita intercaladas. Además, en algunos casos, se observan periodicidades a 1,7 nm (interestratificado illita/dickita) y a 2,4 nm (illita/clorita).

En Federico, aparece, además, pirofilita (Tizgarín), mineral índice que marca el comienzo de la anquizona (~ 200 ºC) tal y como se deduce del KI. En las más profundas, los filosilicatos (mica dioctaédrica y clorita) se intercalan con cuarzo, feldespatos y hematites según una foliación bien definida. En algunos casos, se observa una incipiente crenulación. A escala de TEM, los filosilicatos son más gruesos que los del Gomáride (> 50 nm) y carecen de defectos. En las filitas se han identificado moscovitas, micas intermedias Na-K, paragonitas e incluso micas Na-Ca con hasta 0.33 apfu de Ca en la interlámina. La presencia de composiciones tan variadas sugiere metaestabilidad. Las cloritas trioctaédricas (Fe/Fe+Mg < 0.3) son clinocloros, aunque en algunos casos, se han observado cloritas di-trioctaédricas.

Sobre una selección de análisis de clinocloros de las Unidades de Federico, se han aplicado los geotermómetros de Bourdelle et al. (2013) y Lanari et al. (2014). Para las muestras de Boquete de Anyera, las temperaturas oscilan entre 250-400 ºC, mientras que para la unidad más profunda (Beni Mezala) el rango es algo mayor: 150-350 ºC. En cualquier caso, predominan los valores > 300 ºC, lo que es coherente con las condiciones de epizona determinadas a partir del KI.

Los datos de Ruiz Cruz et al. (2010) referentes a las venas permo-triásicas de Beni Mezala, formadas por pumpellyita, actinolita y epidota, indican presiones de ~ 2 kbar y temperaturas de ~ 250 ºC. La presencia, también, de venas con cianita en estos mismos materiales sugiere presiones más elevadas (hasta 5 kbar) y temperaturas ~ 400 ºC (Ruiz y Cruz et al., 2010). Estos resultados son coherentes con los que aquí se presentan, basados fundamentalmente en las asociaciones minerales, parámetros cristalquímicos y caracterización química de los filosilicatos de las filitas de esta unidad. Los geotermómetros apuntan a temperaturas similares y, en cuanto a las condiciones de presión, además del parámetro *b* (~4 kbar), la presencia del politipo 3*T* en micas de Boquete de Anyera y Beni Mezala es coherente con presiones más altas.

Las rocas del antiforme de Beni Mezala presentan, por tanto, una clara evolución diagenético-metamórfica alcanzando condiciones de epizona en las muestras más próximas al Complejo Sébtide. Casos similares se han descrito en materiales equivalentes de la Cordillera Bética (Abad et al., 2003; Ruiz-Cruz et al., 2005). El proceso de exhumación, implicaría la génesis de micas y cloritas a diferentes presiones y a temperaturas < 400 ºC.

AGRADECIMIENTOS

Grupos de investigación RNM-199 y RNM-325 de la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

Abad, I., Nieto, F., Peacor, D.R., Velilla N. (2003): Prograde and retrograde diagenetic and metamorphic evolution in metapelitic rocks of Sierra Espuña (Spain). Clay Miner., **38**, 1-23.

Bourdelle, F., Parra, T., Chopin, C., Beyssac, O. (2013): A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions. Contrib. Mineral. Petrol., **165**, 723-735.

Durand-Delga, M., Fontboté, J.M. (1980): Le cadre structurale de la Méditerranée occidentale. In: 26 Congrès. Géol. Intern., Paris, Géologie des Chaînes Alpines issues de la Tethys, Mem. B.R.G.M., **15**, 67-85.

Guidotti, C.V., Sassi, F.P. (1986): Classification and correlation of metamorphic facies series by means of muscovite b data from low-grade metapelites. Neues Jb. Mineral Abh., **153**, 363-380.

Lanari, P., Wagner, T., Vidal, O. (2014): A thermodinami model for di-trioctahedral chlorite from experimental and natural data in the system MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O: applications to P-T sections and geothermometry. Contrib. Mineral. Petrol., **167**, 968.

Ruiz Cruz, M.D., Sanz de Galdeano, C. Lázaro, C. (2005): Metamorphic evolution of Triassic rocks from the transition zone between the Maláguide and Alpujárride complexes (Betic Cordilleras, Spain), Eur. J. Mineral., **17**, 81-91.

Ruiz Cruz, M.D., Sanz de Galdeano, C., Álvarez-Valero, A., Rodríguez Ruiz, M.D. Novák, J. (2010): Pumpellyite and coexisting minerals in metapelites and veins from the Federico units in the Internal Zone of the Rif, Spain. Canadian Mineral., **48**, 183-203.

Zaghloul, M.N., Critelli, S., Perri, F., Mongelli, G., Perrone, V., Sonnino, M., Tucker, M., Aiello, M. Ventimiglia, C. (2010): Depositional systems, composition and geochemistry of Triassic rifted-continental margin redbeds of the Internal Rif Chain, Morocco. Sedimentology, **57**, 312-350.

Petrogénesis de enclaves ultramáficos del manto subcontinental del volcán La Breña (campo volcánico de Durango, México)

Juan José Rovira Medina (1*), Jose María González-Jiménez (1), Fernando Gervilla Linares (1), Vanessa Colás (2), María Guadalupe Dávalos-Eliozondo (3), Jorge Aranda (3)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Fuentenueva s/n. 18002, Granada (España)
(2) Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, México
(3) Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, México
* corresponding author: juanjoseroviramedina@correo.ugr.es

Palabras Clave: xenolitos, ultramáficos, La Breña, Durango, El Jagüey, sulfuros, minerales del grupo del platino, oro. |
Key Words: xenoliths, ultramafics, La Breña, Durango, El Jagüey, sulfides, platinum group minerals, gold.

INTRODUCCIÓN

Los xenolitos mantélicos son rocas ultramáficas que han quedado atrapadas en el seno de una litología ígnea y que logan alcanzar la superficie a través de un proceso volcánico. El análisis de estos xenolitos nos da una información muy valiosa sobre la naturaleza del manto litosférico subcontinental y los fundidos y/o fluidos que existen en el mismo. Un aspecto relativamente poco estudiado en este tipo de rocas mantélicas es el origen de sulfuros de Fe-Ni-Cu y su posible relación con la concentración y transporte de metales nobles (e.g., O'Driscoll y González-Jiménez, 2016).

CONTEXTO GEOLÓGICO

Los xenolitos estudiados, proceden de las lavas y piroclastos asociados al volcán La Breña, en el campo volcánico de Durango (México). Este volcán se encuentra muy próximo a la ciudad de Durango y forma parte de un conjunto de volcanes basálticos de edad plio-cuaternaria (McDowell & Keizer, 1977).

El volcán se localiza en el margen oriental de la Sierra Madre Occidental y consta de al menos tres cráteres que actualmente forman, junto con el volcán Jagüey, un complejo de maares muy jóvenes que intersectan entre sí. La formación del volcán La Breña se ha interpretado como el resultado del colapso de un cono cinerítico, producido por la retirada del magma hacia zonas más profundas de la cámara magmática subyacente, durante la formación de maar contiguo, El Jagüey (Aranda-Gómez, 1991). Si bien, la formación de ambos volcanes se puede explicar a través de una evolución singenética, que acabó con la fusión de ambos tras un periodo de explosiones freatomagmáticas (Aranda-Gómez, 1991)

PETROGRAFÍA DE LOS XENOLITOS

En conjunto, los xenolitos estudiados están compuestos por un 51% de olivino y 46% de piroxeno (27% de clinopiroxeno y 19% de ortopiroxeno). El 3% restante incluye sulfuros y espinelas accesorias. En las muestras estudiadas no se han identificado minerales hidratados como micas o anfíboles, los cuales suelen presentarse en rocas ultramáficas del manto que han sufrido metasomatismo modal.

Los xenolitos estudiados (5- 20 cm de diámetro) son lherzolitas con textura protogranular, caracterizada por granos de olivino y enstatita de aproximadamente 4 mm de diámetro, con límites curvilíneos y comúnmente con *kink bands*. Los cristales de diópsida y espinela son más pequeños (1mm) y se asocian comúnmente con el ortopiroxeno. En algunas partes de la roca la presencia de puntos triples es común y se encuentran también numerosas fracturas y venillas intergranulares rellenas de vidrio máfico, formado por fusión parcial durante el transporte a la superficie y/o por infiltración del magma transportador.

MINERALOGÍA DE LOS SULFUROS

La asociación mineral está constituida por granos de monosulfuros de Ni-Fe (solución sólida monosulfurada o MSS por su siglas en inglés) y pentlandita, ocasionalmente reemplazados por óxidos de hierro y, además, inclusiones (sub)micrométricas minerales del grupo del platino y oro, incluidos en ellos. La mayoría de los sulfuros (de tamaño menor a 50 μm) son anhedrales con predominio de formas redondeadas o de gota. Los sulfuros se encuentra bien incluidos en olivino o en posición intergranular (entre cristales de olivino, piroxenos y/o espinelas.) o en la red de venillas de vidrios metasomático que corta a los xenolitos

(normalmente con tamaños mayores a 100 μm; *Figura 1, A*).

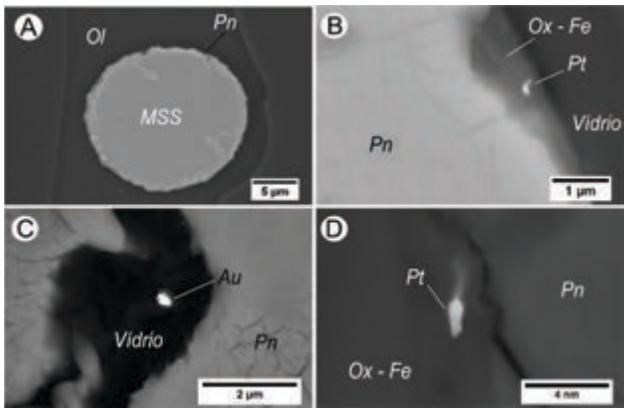


Fig 1*: Microfotografía de SEM de los sulfuros y de los metales nobles (MGP y Au) presente en ellos.*

En conjunto los granos de MSS ($(Fe,Ni)_{1-x}S$) analizados con microsonda de electrones muestran concentraciones de azufre entre el 36,79% y 39,04% en peso; entre el 24,51% y 50,94% en peso de hierro; y entre 9,45% y 37,14% en peso de níquel. Todas ellas presentan concentraciones de cobre y cobalto inferiores al 0,60% y 0,40% en peso, respectivamente.

Los granos de pentlandita analizados (Pn; $(Fe,Ni)_9S_8$) tienen una estrecha variació de la concentración en azufre, que varía entre el 33,18% y el 34,34% en peso; entre el 34,0% y el 38,05% en peso de hierro; y de entre el 24,11% y el 35,58% en peso de níquel. Presentan contenidos de cobre y cobalto inferiores al 0,4% y 0,05% en peso, respectivamente.

Los minerales del grupo del platino (MGP) localizados son granos de tamaño inferior a 0,5 μm, y aunque algunos de ellos presentan hábitos xenomorficos, la mayoría se muestran morfologías idiomorficas. Estos MGP se localizan incluidos en cristales de pentlandita, y en óxidos de hierro productos de su alteración. Se encontraron, además, dos granos de oro con tamaños inferiores a 0,3 μm. Ambos granos de oro se localizan incluidos en vídrio interestitical (*Figura 1, B*-D)

DISCUSIÓN

Los xenolitos son lherzolitas equilibradas en las facies de espinela y son representativas del manto que subyace a la corteza debajo de la Mesa Central de México.

Los sulfuros identificados en estos xenolitos forman granos aislados de MSS o bifásicos de MSS-Pn. El origen de estos sulfuros se asocia a la solidificación de líquidos sulfurados inmiscibles. En el caso de los sulfuros incluidos en olivino, su origen puede relacionarse con la segregación (y posterior atrapamiento) de líquidos sulfurados residualmente enriquecidos en Ni y Fe que habrían sido producidos por la fusión parcial previa de sulfuros de Ni-Fe-Cu. Por el contrario, los sulfuros que ocupan posiciones intergranulares entre los silicatos formadores de los xenolitos o en el vidrio intersticial representarían volúmenes de fundido sulfurado inmiscible originados como consecuencia de la cristalización fraccionada de pequeñas fracciones de fundido silicatado (portador de S) que migraron a través del manto subcontinental. Los contenidos relativos de Ni/Fe en los granos de MSS sugieren que éstos se equilibraron a unas temperaturas próximas a 1000ºC. En cambio, la presencia de pentlandita en las zonas exteriores de las inclusiones de MSS-Pn parece sugerir un proceso de exsolución a temperaturas inferiores a 610 ºC (Kullerud et al., 1969). Sin embargo, la presencia de granos de pentlandita aislados en algunas de las venillas de vidrio parece sugerir la posible formación de pentalndita a temperaturas mayores (~ 800ºC) como producto de la reacción peritectica de la MSS y un liquido(s) sulfurado rico en Ni y Fe (Mansur et al., 2019). Esto podría explicar la coexistencia de granos aislados de MSS y de Pn en los vidrios. Dicho escenario podría alcanzarse considerando que las venillas de vidrio corresponde a antiguos canalillos de percolación de fundidos, en los cuales el ambiente dinámico generado podría dar lugar a la interacción y separación de sólidos y líquidos sulfurados (Holzeid, 2010).

La presencia de oro y MGP, evidencian que los líquidos sulfurados originados en el manto que subyace a la corteza continental mexicana han sido muy efectivos para concentrar metales nobles. La observación que estos xenolitos ricos en minerales de metales nobles subyace a una corteza continental rica en yacimientos epitermales de oro. Esto sugiere una posible conexión entre los fundidos originados en el manto y la formación de yacimientos corticales, una relación que ha sido, por otra parte, ya observada en otros contextos similares, tales como en el Macizo del Desado en la Patagonia Argentina (Tassara et al., 2017).

REFERENCIAS

Aranda-Gómez, J., Luhr, J.F., Pier, G. (1991). The La Breña – El Jagüey Maar Complex, Durango, México: I. Geological Evololution.

Holzeid, A., 2010. Separation of sulfide melt droplets in sulfur saturated silicate liquids. Chem. Geol., 274, 127–135.

McDowell, F.W. y Keizer, R.P. (1977). Timing of mid-Tertiary volcanism in the Sierra Madre Occidental between Durango City and Mazatlan, Mexico.

Mansur, ET, Barnes S-J, Duran C (2019) Textural and compositional evidence for the formation of pentlandite via peritectic reaction: Implications for the distribution of highly siderophile elements. Geology https://doi.org/10.1130/G45779.1

Kullerud, G., Yund, R.A., & Moh, G.H. (1969). Phase relations in the Cu-Fe-S, Cu-Ni-S, and Fe-Ni-S systems.

O'Driscoll, B., González-Jiménez, J.M., Petrogenesis of the Platinum-group minerals. Rev. Mineral. Geochem., 81, 489-578.

Evolución mineralógica y textural de los sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica

Gabriel R. Almodóvar (1*), Reinaldo Sáez (1), Lola Yesares (2), Manuel Toscano (1)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Huelva, 21071 Huelva (España)
(2) iCRAG and School of Earth Sciences, University College Dublin, Dublin 24 (Irlanda)
*corresponding author: almodovar@uhu.es

Palabras Clave: VMS, evolución textural, Faja Pirítica Ibérica.| **Key Words:** VMS, textural evolution, Iberian Pyrite Belt.

INTRODUCCIÓN

Los depósitos de sulfuros masivos de tipo VMS responden a un modelo genético que está bien establecido en artículos clásicos como los de Franklin et al. (2005). En dicho modelo se reconoce una evolución del hidrotermalismo, a temperatura creciente, que es más o menos simultáneo con la sedimentación y/o el vulcanismo submarino. Durante su formación hay continuas interacciones entre los fluidos hidrotermales y las mineralizaciones previamente formadas. Estos procesos de interacción fluido-mineralización, intervienen incluso con posterioridad a la propia formación de los depósitos, dando lugar a zonas de enriquecimiento en metales ("zone refining") (Ohmoto, 1996; Franklin et al., 2005).

La Faja Pirítica Ibérica (FPI), es un área de especial interés geológico y metalogénico, que contiene la mayor concentración conocida de sulfuros metálicos en la Corteza Terrestre (> 2.000 Mt, albergando, además un número excepcional de yacimientos supergigantes, entre ellos los de mayor tamaño de su clase en el mundo como Riotinto >500 Mt; Neves-Corvo y Aljustrel ≥250 Mt). Las características generales de los depósitos, así como la geología del contexto geológico, están bien descritas en diversos trabajos (Barriga, 1990; Leistel et al., 1998; Sáez et al., 1999; Tornos, 2006).

En este trabajo se describen las principales asociaciones minerales de los depósitos de tipo VMS de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), y sus relaciones espacio-temporales, puestas de manifiesto por medio del análisis mineralogico y textural. A partir del cual se propone un modelo de evolución genética de los depósitos.

LOS DEPÓSITOS DE TIPO VMS DE LA FPI

Los yacimientos de la FPI responden al modelo clásico de los yacimientos de tipo VMS con una parte superior masiva de geometría tabular a lenticular que es congruente con la estratificación, y otra parte inferior diseminada o de stockwork. Generalmente los yacimientos tienden a estar constituidos por varios depósitos masivos con sus correspondientes stockworks, a veces conectados entre sí.

Los depósitos tipo VMS se formaron principalmente cerca del límite Devónico Superior–Carbonífero inferior, y posteriormente fueron afectados por la orogenia hercínica, y otros procesos geológicos más tardíos (Sáez et al., 1999; Almodóvar y Sáez, 2004).

Las mineralizaciones, se encuentran dentro del Complejo Vulcano Sedimentario (CVS) (Schermerhorn, 1971), que está constituido por una gran diversidad de rocas volcánicas y volcanoclásticas, sedimentarias e hidrotermales. Las rocas encajantes más comunes son rocas volcánicas y volcanoclásticas de composición félsica a intermedia, y pizarras negras. Las relaciones espacio-temporales entre dichas rocas encajantes y las mineralizaciones masivas, son principalmente consistentes con reemplazamiento (Fig. 1). Lo cual, sugiere, al igual que han propuesto diversos autores (Barriga, 1990; Sáez et al., 1999), que el depósito de las mineralizaciones se realizó principalmente bajo el fondo marino.

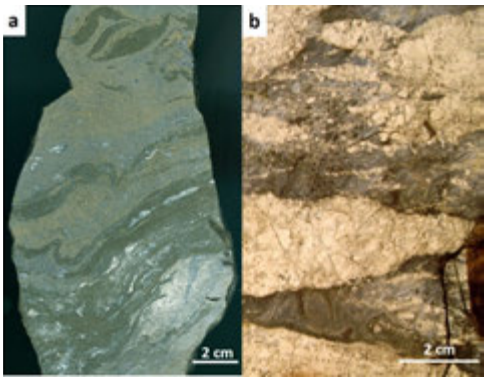


Fig. 1.- Fotos de muestras de mano de mineralizaciones estratiformes. a) roca volcanoclástica constituida por interestratificación de niveles pelíticos y clásticos, de tamaño de grano más grosero, y en los que eventualemte se encuentran fragmentos centimétricos de riolitas o dacítas. La roca presenta pliegues irregulares, que se interpretan como sinsedimentarios. Los niveles clásticos, más permeables, son los que presentan un mayor grado de reemplazamiento por pirita y galena (Mina de Aguas Teñidas). b) intercrecimiento irregular por reemplazamiento, de pizarra negra por mineralización de pirita (Mina de Los Frailes).

En algunos depósitos, también se encuentran rocas ígneas tardías, aunque anteriores al plegamiento hercínico, de composición intermedia a máfica, que se emplazan en la proximidad de las mineralizaciones.

LAS MINERALIZACIONES Y SUS TEXTURAS

Se identifican varios tipos de asociaciones minerales masivas o semimasivas, en función de sus constituyentes principales. Algunas de ellas tienen una distribución limitada a algunos depósitos, como son las de: magnetita ± hematites y las de barita. Mientras que los restantes tipos: pirítica, polimetálica, cuprífera y polimetálica con ± As y ± Sb; tienen una distribución ubicua, o sea, en mayor o menor proporción, están presentes en todos los depósitos.

La mineralización de óxidos de hierro está constituida por magnetita idiomorfa en agregados masivos, aunque a veces se encuentra en cristales tabulares, que son indicativos de un reemplazamiento de hematites por magnetita. En ambos casos, son reemplazados parcialmente por pirita y otros sulfuros. La barita, que se presenta en forma de mineralizaciones masivas y como agregados tabulares palmeados, es recrecida por pirita y es reemplazada por pirita, esfalerita y otros sulfuros.

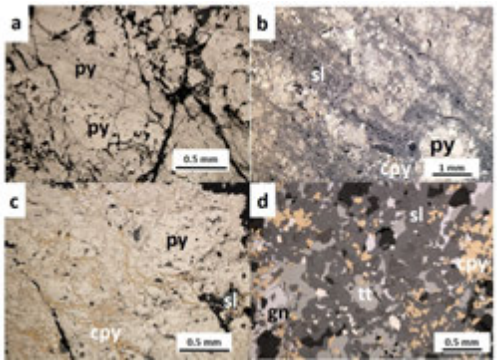


Fig. 2.- Fotos de microscopía de luz reflejada de los cuatro principales tipos de mineralización. a) mineralización pirítica, más frecuente, que está constituida por un bandeado irregular, con un tamaño de grano muy variable (Mina de Aznalcóllar); b) mineralización polimetálica, en la que esfalerita y galena rellenan espacios abiertos y reemplazan parcialmente a la pirita bandeada (Masa Valverde); c) mineralización cuprífera, en la que la calcopirita rellena espacios abiertos y reemplaza a pirita (Mina de Los Frailes); d) mineralización polimetálica con ±As y ±Sb, que presenta una recristalización generalizada (Mina Magdalena). (Pirita – py, esfalerita – sl, galena – gn, calcopirita – cpy, tetraedrita-tennantita – tt).

Las mineralizaciones piríticas constituyen el armazón estructural de los cuerpos minerales. Adoptan texturas muy variadas: framboidales, coloformes, microcristalinas y granudas de diversos tamaños de grano. Su evolución de agregados framboidales, a pirita microcristalina, pirita coloforme, y a cristales idiomorfos de tamaño de grano variable, es muy común en yacimientos de tipo VMS, y fue puesto de manifiesto para la FPI (Velasco et al., 1998). El mayor volumen de las mineralizaciones piríticas está constituido por pirita coloforme y por pirita microcristalina porosa, que tienden a recristalizar por difusión de fluidos diagenéticos, a favor de superficies o zonas porosas y de fractura. De esa manera se obtiene la textura más común de las asociaciones piríticas, como es el bandeado irregular, con bandas de pirita de diversos tamaños de grano (Fig. 2 a).

Las mineralizaciones polimetálicas, se caracterizan por la presencia de esfalerita y galena, con ± calcopirita, mientras que las mineralizaciones cupríferas, están caracterizadas por la presencia de calcopirita, con ± esfalerita. En ambos casos, presentan texturas de relleno de espacios abiertos y de reemplazamiento, de pirita en el caso de las polimetálicas, y de pirita y esfalerita en el caso de las cupríferas (Fig. 2 b y c).

Las asociaciones polimetálicas con ±As y ±Sb, se caracterizan por la presencia de calcopirita, esfalerita, galena, arsenopirita, y tetraedrita-tennantita, sulfosales de Pb, minerales de bismuto, oro y electrum. Todos estos últimos minerales, que caracterizan a esta asociación, también se encuentran dispersos en el resto de mineralizaciones. Suelen presentar texturas de "anneling", con formación de puntos triples a 120º en los límites de granos, y con frecuencia, la esfalerita presenta un maclado anómalo polisintético lamelar. Se identifican con zonas de enriquecimiento en metales ("zone refining"), por removilización y redepósito.

EVOLUCIÓN DE LAS MINERALIZACIONES

En los casos de presencia de mineralizaciones de magnetita y/o barita, los fluidos hidrotermales, comienzan su actividad en condiciones oxidantes, que evolucionan a condiciones reductoras y temperatura creciente, desde las fases piríticas, a las polimetálicas y cupríferas, que completan el modelo típico de evolución de los VMS (Ohmoto, 1996; Franklin et al, 2005). La evolución tardía del sistema se relaciona con fluidos ricos en As y Sb, y un incremento del gradiente térmico, que lleva consigo el emplazamiento de magmas básicos a intermedios en la proximidad de los niveles mineralizados.

REFERENCIAS

Almodóvar, G.R., Sáez, R. (2004) Los sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica. En Geología de España (J.A. Vera, ed.). SGE – IGME, 207-209.

Barriga, F.J.A.S. (1990) Metallogenesis in the Iberian Pyrite Belt. In: Dallmeyer R.D., et al. (eds.) Pre-Mesozoic Geology of Iberia. Springer, 369-379.

Franklin, J. M., et al. (2005) Volcanogenic Massive Sulfide Deposits, in Hedenquist, J.W., et al., (eds.)100th Anniversary Volume. Soc. Econ. Geol., 523-560.

Leistel, J.M., et al. (1998) The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. Mineral. Deposita, 33, 2-30.

Ohmoto, H. (1996) Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: The Kuroko perspective. Ore Geol. Rev., 10, 135-177.

Sáez, R., et al. (1999) The Iberian Type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. Mineral. Deposita, 34, 549-570.

Tornos, F. (2006) Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. Ore Geol. Rev., 28, 259-307.

Velasco, F. et al. (1998) A new sulphur isotopic study of some Iberian Pyrite Belt deposits: evidence of a textural control on sulphur isotope composition. Mineral. Deposita, 34, 4-18.

Trabajo realizado dentro del Proyecto MOS. CGL2016-79204-R

Caracterización química de fósiles del yacimiento de Húmera (Madrid) mediante técnicas no destructivas – Interpretación del origen del color

Nuria Sánchez-Pastor (1*), Omid Fesharaki (2), Isabel Hernando-Alonso (1), José Manuel Astilleros (1,3), Lurdes Fernández-Díaz (1,3)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, UCM, 28040, Madrid (España)
(2) Departamento de Geodinámica, Estratigrafía y Paleontología. UCM, 28040, Madrid (España)
(3) Instituto de Geociencias. UCM-CSIC, 28040, Madrid (España)
* corresponding author: nsanchez@ucm.es

Palabras Clave: Micromamíferos, Diagénesis, Espectroscopía Raman, Microsonda electrónica, Caracterización química.
Key Words: Micromammals, Diagenesis, Raman Spectroscopy, Electron microprobe, Chemical characterization.

INTRODUCCIÓN

El yacimiento paleontológico de Húmera se encuentra en la provincia de Madrid y, desde el punto de vista geológico, pertenece a la unidad Intermedia del Mioceno de la cuenca de Madrid (Menéndez Gamella et al. 2010, Fesharaki, 2016). Los medios sedimentarios descritos en trabajos previos representan abanicos aluviales medio-distales y medios lacustres más o menos perennes (Menéndez Gamella et al. 2010). Se han descrito dos tramos con presencia de fósiles de macrovertebrados y un tramo con restos de fósiles de microvertebrados (objeto de estudio) (Cárdaba et al., 2013).

Los procesos que han podido sufrir estos huesos se pueden haber originado tanto en condiciones pre-diagenéticas como en la diagénesis temprana. Durante el pre-enterramiento los microfósiles sufren cambios debido a la ingesta de estos por depredadores y a la abrasión y degradación producida por factores ambientales. Mientras que en la diagénesis se produce la sustitución iónica y la recristalización de minerales autígenos debido a la interacción del hueso con fluidos, alteración de la materia orgánica, aumento de la temperatura y aumento de la porosidad. Las observaciones tafonómicas han evidenciado diferentes estados de conservación y una disolución total de la dentina en la mayoría de los molares. Además, se ha observado una amplia gama de colores (Fig. 1) en los restos óseos: grises, rojos, verdes, azules y su color blanco-crema natural (Hernando-Alonso et al, 2016).

Existen pocos yacimientos con restos de microvertebrados que presenten la viabilidad cromática descrita en este trabajo. Además, el origen de los colores es un tema aún muy controvertido (Robles et al., 2001; Michel et al., 2006). En este trabajo se pretende interpretar el origen del color mediante el uso de técnicas no destructivas. La elección de estas técnicas se debe a la escasez de restos obtenidos. Esto es debido al reciente descubrimiento de este yacimiento y su posterior soterramiento (en la actualidad se encuentra cubierto por una infraestructura pese a las leyes de patrimonio paleontológico).



***Fig 1**. Restos rojos (a), blancos (b) y verdes (c) del yacimiento.*

METODOLOGÍA

El equipo gestor y de investigación de los yacimientos de Somosaguas y Húmera realizó el procesado (lavado-tamizado) y el posterior triado de los restos de fósiles de microvertebrados de los materiales extraídos del tramo de estudio. Los restos óseos fueron entregados a los investigadores del yacimiento para su estudio tafonómico y mineralógico. Para su estudio mineralógico, se clasificaron en grupos en función de su color (Hernando-Alonso., 2016) utilizando una lupa binocular: blancos (whiB), grises (graB), rojos (redB), azules (bluB), verdes (greB), y restos con superficies calcificadas (carB). A su vez, en todos ellos se hicieron distinciones de huesos densos (partes de huesos compactas) y porosos (parte de huesos esponjosos) pero no resultaron dar

composiciones diferentes. Por este motivo, en el estudio composicional se unieron ambos en un solo grupo y se mantendría la separación para el estudio tafonómico. Se seleccionaron ejemplares representativos de todos los grupos con la excepción de los rojos, verdes y azules en los que sólo contábamos con uno o dos ejemplares de calidad para su estudio.

Debido a la escasez de restos de algunos de los grupos mencionados, las técnicas utilizadas fueron: (i) lupa binocular para la separación y estudio previo de las superficies; (ii) Raman de las superficies de los huesos para obtener una composición inicial y análisis posteriores de las muestras pulidas; (iii) fluorescencia de rayos X para obtener los elementos mayores y menores como punto de partida para los análisis de microsonda; (iv) análisis del comportamiento térmico (DTA-TGA) para identificar posibles contenidos de agua y/o materia orgánica y (v) microsonda electrónica y mapas de elementos EDAX.

RESULTADOS

La primera aproximación al estudio composicional de estos restos óseos se hizo mediante espectroscopía Raman. Con el análisis de las superficies de los huesos se encontraron algunas diferencias, pero resultó difícil extraer conclusiones debido a las alteraciones de la superficie. En la mayoría de los restos predominaba la presencia de carbonatos y silicatos recubriendo el hueso original de apatito. Para seguir con las técnicas no destructivas, se analizó la superficie mediante FRX. Esta técnica nos dio una idea de los elementos mayores y menores presentes y nos ayudaría a decidir qué elementos analizar en microsonda. Sin embargo, los resultados eran de carácter cualitativo. En el caso de los huesos blancos, debido a la gran cantidad de restos obtenidos, se decidió ajustar los datos de FRX usando la curva del análisis del comportamiento térmico. El resultado indicó la presencia de materia orgánica y, por lo tanto, la necesidad de estudiar el interior de los restos. Por este motivo, se seleccionó un hueso de cada color para embutir en resina y poder así estudiarlos mediante Raman y microsonda electrónica de borde a núcleo. Al acceder al núcleo de los huesos se pudo observar que el color no era una cuestión de alteración de superficie si no que, en todos ellos, el color se mantenía en todo el hueso.

Con los análisis Raman (Fig. 2) de las muestras embutidas se pudieron observar claras diferencias entre los huesos huesos carbonatados, que solo mostraban bandas pertenecientes a carbonato (calcita), y el resto de los huesos, en los que se observaba la aportación del apatito y de las bandas de la materia orgánica (Amidas I y III en la región 1100-1600 cm^{-1}). Además, en el caso de los huesos rojos, se observa una combinación de las bandas de materia orgánica con carbonato (estroncianita).

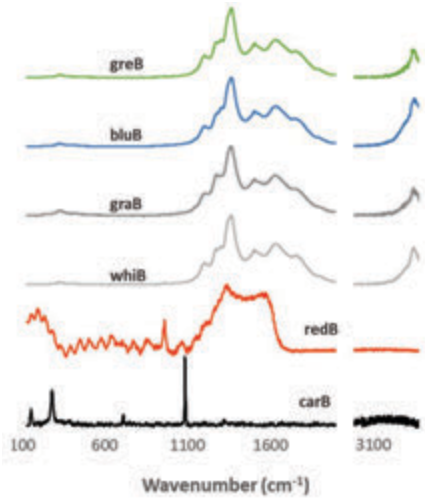


***Fig 2**. Perfiles Raman de los restos con distintas coloraciones.*

El estudio de microsonda se empezó con mapeados de elementos EDAX para poder descartar las zonas con alteraciones y analizar solamente los huesos para obtener diferencias entre los distintos colores. Los resultados composicionales muestran claros enriquecimientos en algunos elementos que podrían indicar el origen de la coloración. También se han observado diferencias en cuanto a la madurez de los restos, con distintos contenidos en F y Cl, incluso dentro de un mismo hueso.

REFERENCIAS

Cardaba, J.A., Presumido, M., Fesharaki, O., Casado, A.I., Perales, R., Muniz Perez, M. (2013): New data on taxonomy and biostratigraphy of Humera paleontological site (Middle Miocene, Madrid Basin). Span. J.Palaeontol. **28**(1): 29-42.

Fesharaki, O. (2016): Análisis Paleoambiental y Paleoclimático de los Yacimientos de Somosaguas y Húmera (Mioceno Medio, Madrid): Sedimentología, Petrología, Mineralogía y Aplicación a Divulgación e Innovación Educativa. Tesis Doctoral. UCM.

Hernando-Alonso, I., Fesharaki, O., Sánchez-Pastor, N. Casado, A.I., Astilleros, J.M., Lobato, A., Taravillo, M., Fernández-Díaz, L. (2016): Análisis mediante Raman de Huesos Fósiles de Micromamíferos del Yacimiento Paleontológico de Húmera (Madrid). Macla, **21**: 56-58.

Menéndez Gamella, A., Serrano, H., Presumido, M. Cardaba, J.A., Fesharaki, O. (2010): Yacimientos paleontológicos de Humera (Mioceno medio, Cuenca de Madrid): Datos preliminares en Estratigrafía y Paleontología. Cidaris, **30**: 187-196.

Michel, V., Bocherens, H., Théry-Parisot, I., Valoch, K. y Valensi, P. (2006): Colouring and preservation state of faunal remains from the Neanderthal levels of Kulna Cave, Czech Republic. Geoarcheology. International Journal, **21**: 479–501.

Robles, J., Arroyo-Cabrales, J., Johnson, E., Allen, B.L., Izquierdo, G. (2002): Blue bone analyses as a contribution to the study of bone taphonomy in San Josecito Cave, Nuevo Leon, Mexico. Journal of Cave and Karst Studies, **64**: 145–149.

Génesis de los depósitos de magnetita-(apatito). Geología y geoquímica isotópica de los depósitos de la Cordillera Costera de los Andes

Fernando Tornos (1, 3*), Francisco Velasco (2), John M. Hanchar (3)

(1) Instituto de Geociencias (IGEO, CSIC-UCM), 28040, Madrid (España)
(2)Departamento de Petrología y Mineralogía. Universidad del País Vasco. 48940 Leioa (España)
(3)Departament of EarthSciences. Memorial University of Newfoundland, NL A1B 3X5, Canada.

*corresponding author: f.tornos@csic.es

Palabras Clave: magnetita-apatito, Chile, isotopos | **Key Words: magnetite-apatite, Chile, isotopes**

INTRODUCCIÓN

Los depósitos de magnetita-apatito (MtAp), y de óxidos de hierro-cobre-(oro) (IOCG) que generalmente se interpretan como parte de un mismo grupo, son quizás de los tipos de mineralización más enigmáticos y controvertidos. La Cordillera de la Costa de los Andes, en Chile y Perú, y a lo largo de más 1200 km, incluye uno de los cinturones más modernos de mineralizaciones de este tipo y es quizás el único lugar del mundo donde ambas mineralizaciones coexisten. Después de más de 25 años de su definición por Hitzman et al. (1992), todavía no hay un modelo genético ampliamente aceptado para estos estilos, encontrándose en la literatura muy diversas interpretaciones que tratan de explicar su origen.

GEOLOGÍA DE LOS DEPÓSITOS DE MAGNETITA-(APATITO)

Los depósitos de magnetita-(apatito) se localizan en el arco magmático más occidental y antiguo del orógeno andino, en una estrecha franja de unos 30 km de anchura. La mineralización se encuentra siempre en rocas plutónicas y volcánicas calco-alcalinas intermedias y de una geoquímica primitiva de edad Jurásico Superior-Cretácico Inferior, que están relacionados con un importante Large Igneous Province ligada a la extensión y apertura del Atlántico. La andesita forma grandes coladas, dominantemente subaéreas, tabulares con una potencia total de hasta 10 km y enraizadas en el vulcanismo fisural que evoluciona durante la extensión a condiciones marinas someras (Lucassen et al. 2006; Rossel et al. 2013). Casi todos los depósitos se encuentran estrictamente en la traza del Sistema de Fallas de Atacama, una gran estructura transcrustal y paralela al arco y que ha acomodado la mayor parte de la componente de desgarre ligada a la zona de subducción desde el Mesozoico. En detalle, los depósitos de magnetita-(apatito) siempre rellenan estructuras abiertas en zonas de *pull-apart*, de giro y corte de estructuras, o *splays* tectónicos. Su nivel de emplazamiento es muy variado y va desde cuerpos mesozonales encajados en los plutones de diorita a cuerpos en la superficie encajados en las rocas volcanoclásticas submarinas o subaéreas, que sugiere que se emplazaron en un intervalo vertical de, al menos, 10 km.

En detalle, la mineralización presenta una marcada zonación vertical. Los cuerpos más profundos, encajados en el basamento o en la zona apical de los plutones de diorita, se encuentran como venas de hasta 30 m de potencia y tiene poca alteración hidrotermal asociada. Los encajados en rocas volcánicas están dominados por cuerpos lentejonares de magnetita masiva con poco fluorapatito de hasta 60 m de potencia que tienen en los bordes una roca compuesta por cristales subidiomorfos y hasta decimétricos de actinolita y apatito con texturas pegmatíticas. Estas rocas presentan un contacto neto con la andesita de caja que muestra una intensa alteración hidrotermal a adularia/albita, actinolita, magnetita, escapolita y epidota (alteración alcalino-cálcica) y que tiene, en las cercanías de la mineralización masiva, un stockwork de venas de magnetita. Los sulfuros son siempre muy accesorios. Estos cuerpos evolucionan verticalmente a unas rocas muy características formadas por grandes cristales de fluorapatito (hasta 60 cm) y actinolita con crecimiento unidireccional en una matriz de magnetita, también mostrando estructuras típicas de las pegmatitas. Por encima de estas rocas hay lentejones de hematites masiva, venas de apatito-actinolita-(ilmenita) y grandes cuerpos de brecha con fragmentos de andesita de caja soportados por fluorapatito. A diferencia de otras zonas de los Andes, hay pocos cuerpos estratoides de magnetita depositados en la superficie.

EVIDENCIAS PARA UN ORIGEN MAGMATICO

Se han propuesto diversos modelos para las mineralizaciones de magnetita-(apatito), que incluyen hipótesis volcanosedimentarias, cristalización a partir de magmas enriquecidos en hierro, cristalización de magnetita fundida, skarns, coalescencia de fenocristales de magnetita de la propia andesita y remplazamientos de la andesita por fluidos magmático-hidrotermales y connatos. Las evidencias geológicas y geoquímicas sugieren que estas rocas son producto de la cristalización de unos magmas oxidados enriquecidos en Fe, Ca, Mg, P, y Ti y empobrecidos en Si, Al, Na y Ca. Estas evidencias incluyen: (a) las relaciones geológicas de la mineralización, que tiene estructuras típicas de rocas volcánicas y/o de pegmatitas formadas en la transición magmático-hidrotermal (Naslund et al. 2002; Tornos et al. 2017); (b) la presencia de inclusiones vítreas en el apatito y en la andesita encajante y que son coherentes con la separación de un magma enriquecido en Fe con uno de composición riolítica (Kamenetsky et al. 2013; Velasco et al. 2016); (c) los datos experimentales que apoyan la existencia de estos magmas (Hou et al. 2018); y (d) la abierta contradicción entre las evidencias geoquímicas y los modelos que involucran fluidos hidrotermales equilibrados con una andesita.

La cristalización de estos magmas comenzaría con la magnetita, siendo las rocas de apatito-actinolita los términos más evolucionados. La cristalización de la magnetita en un sistema progresivamente más somero sería responsable de la saturación del sistema en agua y la exsolución de fluidos por ebullición primaria y secundaria. Estos fluidos, por encima de unos 2 kb lo serían en fases de alta y baja densidad, con el vapor incrementando su proporción hacia la superficie, y donde entre 100 y 800°C sería la única fase fluida acompañada de un magma salino. La presencia de mushketovita temprana y de anhidrita, indican que estos magmas eran muy oxidados, algo que inhibe la desproporcionación del azufre y la formación de cantidades significativas de sulfuros.

Los fluidos hidrotermales exsueltos en ambientes meso- y epizonales reaccionarían con la roca de caja para dar las aureolas de alteración alcalino-cálcica.

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

Las relaciones Sr-Nd de la mineralización ($^{87}Sr/^{86}Sr_{130}$, 0.7093-0.7097, εNd_{130} +3.9 a +8.6) son marcadamente distintas a la de las rocas ígneas del arco mesozoico (Parada et al. 1999; Lucassen et al. 2006; Rossel et al. 2013). En detalle, reflejan la mezcla de unos magmas más primitivos que el magmatismo intermedio asociado, con Sr-Nd derivados de otra fuente también primitiva rica en ^{87}Sr y que no puede ser agua marina contemporánea. Por ello, proponemos que el origen de estos magmas ricos en hierro es profundo y probablemente motivado por la contaminación de la cuña del manto por fluidos derivados de la deshidratación de la placa subducida.

Este trabajo ha sido financiado por los proyecto CGL2014-55949R y RTI2018-099157-A-I00, y una NERC Discovery Grant (Canadá).

REFERENCIAS

Hitzman, M.W., Oreskes, N., Einaudi, M.T. (1992). Geological characteristics and tectonic setting of Proterozoic iron-oxide (Cu-U-Au-REE) deposits. Precambrian Research, **27**, 241-287.

Hou, T., Charlier, B., Holtz, F., Veksler, I., Zhang, Z., Thomas, R., Namur, O. (2018). Immiscible hydrous Fe–Ca–P melt and the origin of iron oxide-apatite ore deposits. Nature Communications, **9**, 1415.

Kamenetsky, V.S., Charlier, B., Zhitova, L., Sharygin, V., Davidson, P., Feig, S. (2013). Magma chamber–scale liquid immiscibility in the Siberian Traps represented by melt pools in native iron. Geology, **41**, 1091-1094.

Lucassen, F., Kramer, W., Bartsch, V., Wilke, H., Franz, G., Romer, R.L., Dulski, P. (2006). Nd, Pb, and Sr isotope composition of juvenile magmatism in the Mesozoic large magmatic province of northern Chile (18-27°S): indications for a uniform subarc mantle. Contrib Mineral Petrol, **152**, 571-589.

Naslund, H.R., Henriquez, F., Vivallo, W., Dobbs, F.M. (2002). Magmatic iron ores and associated mineralisation; examples from the Chilean High Andes and Coastal Cordillera In: Porter TM (ed) Hydrothermal Iron Oxide Copper-Gold & Related Deposits: A Global Perspective, vol. 2. PGC Publishing, Adelaide, pp. 207-226.

Parada, M.A., Nÿstrom, J.O., Levi, B. (1999). Multiple sources for the Coastal Batholith of central Chile (31–34°): geochemical and Sr–Nd isotopic evidence and tectonic implications. Lithos, **46**, 505-521.

Rossel, P., Oliveros, V., Ducea, M.N., Charrier, R., Scaillet, S., Retamal, L., Figueroa, O. (2013). The Early Andean subduction system as an analog to island arcs: Evidence from across-arc geochemical variations in northern Chile.Lithos, **179**, 211-230.

Tornos, F., Velasco, F., Hanchar, J.M. (2017). The magmatic to magmatic-hydrothermal evolution of the El Laco deposit (Chile) and its implications for the genesis of magnetite-apatite deposits. Economic Geology, **112**, 1595-1628.

Velasco, F., Tornos, F., Hanchar, J.M. (2016). Immiscible iron- and silica-rich melts and magnetite geochemistry at the El Laco volcano (northern Chile): Evidence for a magmatic origin for the magnetite deposits. Ore Geology Reviews, **79**, 346-366.

Metasomatism in the lithospheric mantle beneath the Calatrava volcanic field: constraints from peridotite xenoliths of the Cerro Gordo volcano

Carlos Villaseca (1*, 2), Javier García Serrano, (1), Cecilia Pérez-Soba (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)
(2) Instituto de Geociencias, IGEO (UCM, CSIC), 28040, Madrid (España)
* corresponding author: granito@ucm.es

Palabras Clave: Metasomatismo, Lherzolita, Campo de Calatrava | **Key Words:** metasomatism, lherzolite, Calatrava field

INTRODUCTION

The Calatrava volcanic field (CVF) comprises about 250 volcanic centers in an area of ~5000 km^2. Detailed studies on mantle xenolith suites have been focused on the Cerro Pelado (Villaseca et al., 2010, and references therein) and the El Aprisco (González-Jiménez et al., 2014) volcanoes, and on other CVF edifices (e.g., Andía et al., 2018; García Serrano et al., 2019). The Cerro Gordo (CG) volcano is a composite edifice made by a scoria cone with short lava flows, which was partially destroyed during an explosive stage generating a maar with pyroclastic surge deposits. Some lenticular cm-sized mantle fragments appear dispersedly within these pyroclastic layers. All the sampled peridotite xenoliths are spinel lherzolites, most of them having amphibole in accessory modal amounts. No previous reference on mantle xenoliths was known from this volcano.

PETROGRAPHY OF THE XENOLITHS

Most of the studied xenoliths are medium- to coarse grained porphyroclastic lherzolite. The most common porphyroclasts are olivine (44-63 modal %) and the two pyroxenes (in similar amounts), commonly rimmed by fine-grained secondary clinopyroxene, olivine, spinel and glass (reaction zones). Primary amphibole is preserved in some xenoliths, but we interpret the clusters of clinopyroxene, olivine and spinel neoblasts within vesicular colourless glass to represent former amphibole. Orthopyroxene is commonly strongly corroded in these reaction zones. Some lherzolites have secondary orthopyroxene either in reaction zones, symplectitic to amphibole or interstitial to Si-poor spongy clinopyroxene and olivine.

WHOLE-ROCK CHEMISTRY

The chemical composition of four samples with suitable size has been obtained. They define a low FeO and TiO_2 suite when compared to other CVF xenoliths. There are two groups of lherzolites: enriched (group-1) and depleted (group-2) in LREE-Th-U, but with similar HREE-Y-Zr-Hf contents.

MINERAL MAJOR ELEMENT CHEMISTRY

Olivine in depleted lherzolites has a higher Mg# [MgO/(MgO+FeO) on a molecular basis] (91.9-92.4) than in group-1 lherzolites (89.7-90.6).
Orthopyroxene also shows the above slight difference, with Mg# values similar to those of olivine: 91.8-92.3 (group-2) and 89.1-90.9 (group-1). Secondary orthopyroxene in group-1 lherzolites have lower Al, Cr, Ti (and slightly higher Mg) contents than primary crystals.
Clinopyroxene has also higher Mg# in group-2 lherzolites. Moreover, they show higher Na, Al and Cr contents than in lherzolites-1. Secondary neoblasts show a divergent chemical evolution depending of the chemistry of the associated intergranular glass: Al-Cr-Ti-rich if the glass is basaltic trachyandesite, and Mg-Ca-rich (and Ti-Al-Cr-poor) when it is andesitic.
Amphibole only appears in group-1 lherzolites (up to 8 modal%) and it is classified as pargasite. It is very similar in major elements to those from groups 3 and 4 from the El Aprisco xenolith suite, with the exception of lherzolite 110858, whose amphibole is remarkably K-(up to 0.6 wt%) and Cr-rich.
Spinel shows a wide range of Mg# (0.70-0.78), Cr# (0.09-0.22) and Al_2O_3 (60.0-47.8 wt%) in both lherzolite groups. Secondary spinel is enriched in Cr and depleted in Al-Mg with respect to the primary one.
Vesicular glass only appears in two group-1 lherzolites. When associated to amphibole breakdown it is basaltic trachyandesite, but where amphibole is absent, the glass is andesitic, showing lower Na-K-Ti-Al and higher Mg-Ca contents.
Both lherzolite groups yield similar pressure ranges (8.5-11.5 kbar), although temperature estimates are lower in group-2 (660-690 ºC) than in the group-1 (805-1050 ºC).

MINERAL TRACE ELEMENT CHEMISTRY

Chondrite-normalized clinopyroxene REE patterns of group-1 lherzolites depicts an almost continuous variation from the N-MORB-like pattern of the depleted lherzolite 117150 (group-2) towards the LREE-enriched pattern shown by lherzolite 110858 (Fig. 1). A similar compositional trend is also evident in primitive mantle-normalized multi-element diagrams, where patterns depart from a base profile represented by the depleted 117150 sample (not shown).

Amphibole has similar REE and multi-element patterns than the associated primary clinopyroxene, suggesting a chemical equilibrium between them. In fact, amph/cpx trace element ratios are close to 1 except for Nb-Ta and Rb-Ba, strongly fractionated to amphibole, as typical of other peridotite suites (Raffone et al., 2009).

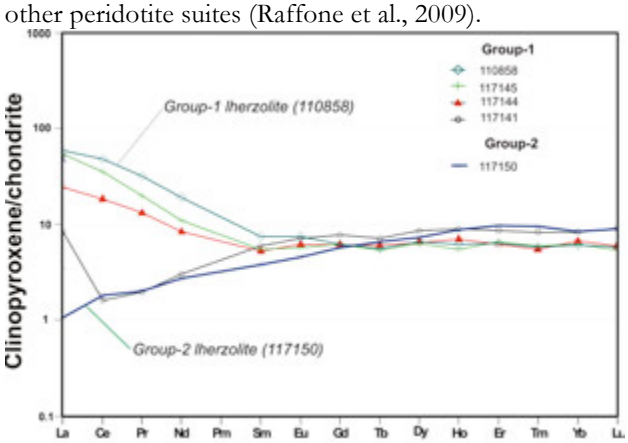


***Fig 1**. Chondrite-normalized REE patterns of primary clinopyroxene.*

DISCUSSION

Partial melting of the mantle sources

Valuable information about the characteristics of the lithospheric mantle beneath the Cerro Gordo volcano before metasomatism can be gained through the mineralogical and geochemical features of the group-2 xenoliths, in which amphibole is absent and enrichment in the most incompatible elements (LREE, LILE, Th, U) is not observed. Partial melting modelling using HREE-Y in clinopyroxene indicates low melting degrees (mostly < 5%).

Origin of the glasses

Glass related to amphibole breakdown (110858 lherzolite) has the same REE and multi-element patterns than the associated corroded amphibole. The thermal impact, combined with the sudden decompression underwent by the xenolith after entrainment in the host volcanic magma, could have triggered the breakdown reaction. The presence of Ti-Al-rich and Mg-poor clinopyroxene-2 is typical of amphibole breakdown reaction in experimental studies (e.g., Shaw, 2009).

Metasomatism of the xenoliths

Clinopyroxene exhibiting a variable degree of enrichment in LREE, LILE and Th-U-Pb contents is likely of metasomatic origin. The high Ti/Eu ratios of this mineral in all lherzolites suggest reaction with silicate melts rather than carbonate-rich ones. The composition of metasomatic melt in equilibrium with clinopyroxene, calculated using partition coefficients of basaltic systems, is characterized by a flat REE pattern (from Sm to Lu), that is unlikely to be related to alkaline melts (e.g., Calatrava magmatism). The marked negative Nb-Ta anomaly of these melts and the high Ti/Nb ratios of the associated amphibole are also indicative of a subduction-related metasomatic agent.

The variable LREE enrichment of single clinopyroxene grains in some samples, along with the absence of MREE and HREE fractionation, suggest that all the REE patterns shown by the CG lherzolites can be explained by a single metasomatic event during a reactive porous flow process. This process leads to changes in trace element concentrations as a function of distance from the melt flow channel (e.g., Ionov et al., 2002). The higher modal amount of amphibole in the more LREE-enriched lherzolites and its significant equilibrium with primary clinopyroxene suggest a vicinity of those samples with the metasomatic conduit produced by the percolation of subduction-related liquids.

REFERENCES

Andía, J., Villaseca, C., Pérez-Soba, C. (2018): Mineralogical characterization of peridotite xenoliths from the Los Tormos volcano (Calatrava volcanic field). Geogaceta **63**, 99-102.

García Serrano, J., Villaseca, C., Pérez-Soba, C. (2019): Peridotite xenoliths from the El Morrón de Villamayor volcano (Calatrava volcanic field). Goldschmidt2019 Abstract.

González-Jiménez, J.M., Villaseca, C., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Belousova, E., Ancochea, E., Pearson, N. (2014): Significance of ancient sulfide PGE and Re-Os signatures in the mantle beneath Calatrava, Central Spain. Contrib. Mineral. Petrol., **168**, p.1047.

Ionov, D., Bodinier, J.L., Mukasa, S.B., Zanetti, A. (2002): Mechanisms and sources of mantle metasomatism: major and trace element compositions of peridotite xenoliths from Spitsbergen in the context of numerical modelling. Jour. Petrol., **43**, 2219-2259.

Raffone, N., Chazot, G., Pin, C., Vannucci, R., Zanetti, A. (2009): Metasomatism in the lithospheric mantle beneath Middle Atlas (Morocco) and the origin of Fe- and Mg-rich wehrlites. Jour. Petrol., **50**, 197-219.

Shaw, C.S.J. (2009): Textural development of amphibole breakdown reactions in a synthetic peridotite. Lithos, **110**, 215-228.

Villaseca, C., Ancochea, E., Orejana, D., Jeffries, T.E. (2010): Composition and evolution of the lithospheric mantle in central Spain: Inferences from peridotite xenoliths from the Cenozoic Calatrava volcanic field. In "Petrological evolution of the European lithospheric mantle", M. Coltorti, H. Downes, M. Grégoire, S. O'Reilly, ed. GSL-SP337, 125-151.

Herramientas multi-isotópicas para determinar el origen de la contaminación por nitratos en la provincia de Girona (Cataluña)

Martí Vinyes-Nadal (1, 2 *), Dídac Navarro-Ciurana (1, 2), Clara Torrentó (2), Raúl Carrey (2), Nuria Micola (3), Teresa Garrido (3), Antoni Munné (3), Joan Solà (4), Albert Soler (2), Neus Otero (2, 5).

(1) Departamento de Geología, Universidad Autónoma de Barcelona (UAB), España
(2) Grupo MAiMA, Universidad de Barcelona (UB), España.
*corresponding author: martivinyes@gmail.com
3) Agència Catalana de l'Aigua. Carrer de Provença, 204, 08036 Barcelona (Espanya)
(4) Geoservei, Projecte i Gestió Ambiental, S.L., Carrer Oriol Martorell i Codi, 40, 17003 Girona
(5) Programa Serra Húnter, Generalitat de Catalunya.

Palabras Clave: Aguas subterráneas, aguas superficiales, depuradoras, fertilizantes, purines | **Key Words:** Surface water, groundwater, waste water treatment plants, fertilizers, manure.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de las aguas por nitratos es uno de los problemas medioambientales y de salud pública más graves a los que se enfrenta la sociedad. Según la directiva europea 80/778/CEE, las aguas con concentraciones de NO_3^- superiores a 50 mg/L no son aptas para el consumo humano, ya que puede conllevar efectos graves para la salud (Ward et al., 2005). Determinar el origen de nitratos en las aguas y discernir si existe atenuación de este contaminante puede ser de utilidad para dar respuesta adecuada a esta problemática.

La $\delta^{15}N$ y $\delta^{18}O$ del nitrato es característica de cada tipo de fuente, lo que la convierte en una herramienta potente para trazar el origen (Vitoria et al., 2004). Además, la composición isotópica del NO_3^-, a diferencia de la hidroquímica, no se ve afectada por procesos de dispersión, dilución, advección, sorción o evaporación. Sin embargo, el uso de datos isotópicos del nitrato para trazar su origen puede ser insuficiente en algunos casos, ya que las firmas isotópicas de algunas fuentes potenciales pueden superponerse. Varios estudios han propuesto como solución el análisis isotópico complementario de otros iones como el boro ($\delta^{11}B$) (Widory et al., 2005). La $\delta^{15}N$ y $\delta^{18}O$ del nitrato permite además identificar la existencia de procesos de desnitrificación (atenuación natural de la contaminación), ya que este proceso produce un enriquecimiento de los isótopos pesados (^{15}N y ^{18}O) en el NO_3^- residual en una relación □N/□O que varía de 1:1 a 2:1 (Aravena y Robertson, 1998; Fukada et al., 2003).

En la Provincia de Girona (NE de Cataluña) se han detectado concentraciones de NO_3^- de hasta 400 mg/L, generando una problemática ambiental y de salud pública (Folch et al., 2011). Con la finalidad de determinar el origen del NO_3^- en las aguas subterráneas y superficiales de la Provincia de Girona, y discernir sí existe atenuación natural, se ha analizado la $\delta^{15}N$ y $\delta^{18}O$ de NO_3^- y la $\delta^{11}B$ del B disuelto. Para realizar este estudio se han obtenido 44 muestras de agua (38 subterráneas y 6 superficiales), durante junio del 2017 en diferentes puntos de las cuencas hidrográficas de la Muga, el Fluvià y el Baix Ter-Daró (Fig. 1).

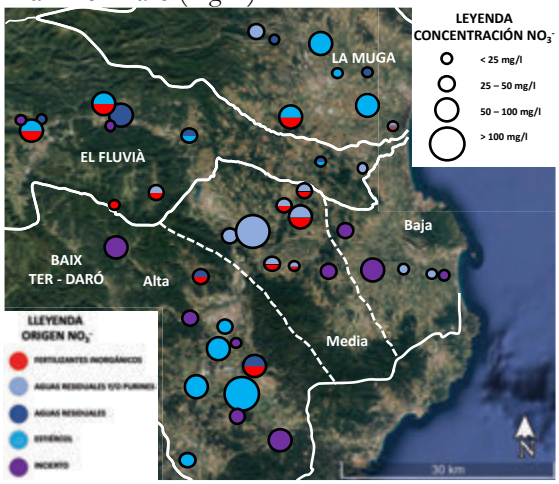


Fig 1. Mapa donde se presentan las muestras estudiadas, con su concentración de nitratos y el origen de estos.

ORIGEN I ATENUACIÓN NATURAL

A partir del estudio multi-isotópico, junto con los datos de los usos del suelo de la zona, se ha podido determinar diferentes orígenes del nitrato. De las 44 muestras analizadas (Fig. 2), se ha determinado que: i) un 4% de las muestras presenta un nitrato relacionado exclusivamente a fertilizantes inorgánicos; ii) un 46% de

las muestras presenta un nitrato de origen orgánico de los cuales un 20% derivan del estiércol (tanto por el uso como fertilizante orgánico como derivado de explotaciones ganaderas), un 9% derivan exclusivamente de aguas residuales, un 4% derivan de la mezcla de nitratos procedentes de aguas residuales y estiércoles, mientras que en el 13% no se ha podido diferenciar aguas residuales y purines; iii) en un 24% de las muestras el nitrato deriva de la mezcla entre nitrato inorgánico y orgánico donde un 14% derivan de la mezcla de fertilizantes minerales con nitrato orgánico (aguas residuales y/o purines), un 6% proceden de la mezcla de fertilizantes inorgánicos y de estiércoles y un 4% proceden de la mezcla fertilizantes inorgánicos y de aguas residuales. Finalmente, en un 26% de las muestras no se ha podido determinar con precisión el origen del nitrato, siendo su procedencia incierta. Este origen incierto deriva de la existencia de procesos de desnitrificación, que se dan en un 40 % de las muestras, y que debido a que las tendencias de incremento acoplado de $\delta^{15}N$ y $\delta^{18}O$ pueden tener pendientes distintas generan incertidumbre en la identificación del origen del nitrato (Fig 2A).

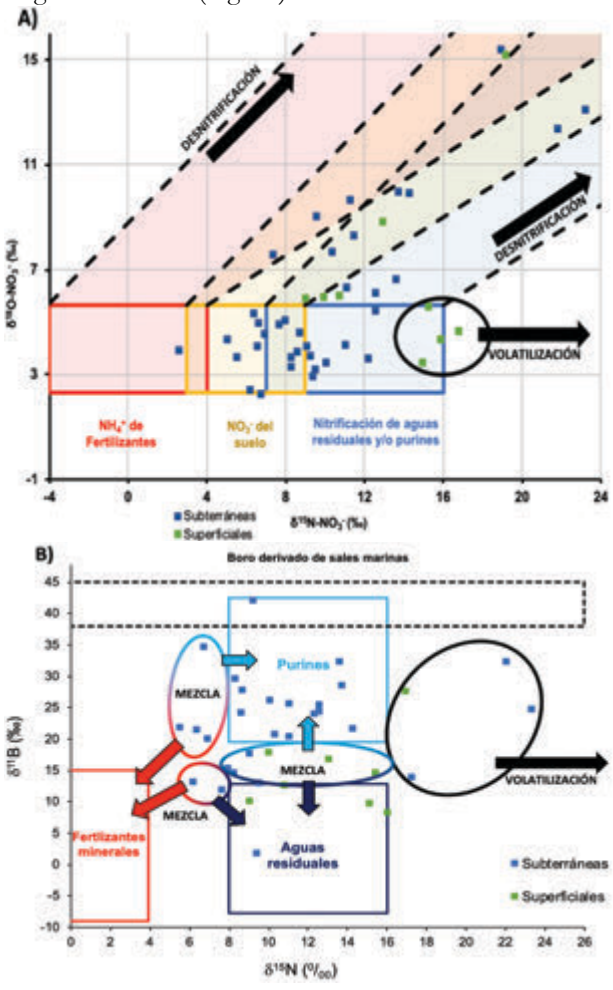


***Fig 2**. Diagramas isotópicos A) de $\delta^{18}O$ respecto $\delta^{15}N$ y B) de $\delta^{11}B$ respecto $\delta^{15}N$ (Vitòria, 2004; Widory et al., 2005, Aravena et al., 2010) de las muestras estudiadas.*

El 37,5% de las muestras estudiadas en la cuenca del Muga presentan un NO_3^- que deriva del uso de estiércol como fertilizante o por contaminación derivada de las explotaciones ganaderas. En la cuenca del Fluvià no se observa una distribución dominante clara respecto a los orígenes del nitrato (Fig. 1). El 42% de las muestras de la parte alta de la cuenca del Baix Ter-Daró presentan un NO_3^- derivado de estiércol, en la parte media, el 62,5% de las muestras deriva de la mezcla de nitratos de aguas residuales y/o purines y fertilizantes inorgánicos, y en la parte baja, el 40% de estas presentan nitratos que pueden tener como origen aguas residuales y/o purines (Fig. 1).

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos del estudio químico y multi-isotópico de las aguas subterráneas y superficiales de la provincia de Girona se ha podido identrificar el origen en aproximadamente el 75% de las muestras estudiadas. También se ha podido identificar que en más de un 40% de las muestras se dan procesos de desnitrificación, que atenúan la contaminación de forma natural. Además, la geoquímica isotópica combinada con una correcta caracterización hidroquímica ha sido una herramienta de utilidad para determinar qué fuente de NO_3^- predomina en cada cuenca hidrográfica estudiada.

REFERENCIAS

Aravena, R. & Robertson, W. (1998): The use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in groundwater: a case study in a large septic system plume. Groundwater, **36**, 975-982.

Aravena, R., Mayer, B., Aelion, C.M. (2010): Isotopes and processes in the nitrogen and sulfur cycles. in "Environmental Isotopes in Biodegradation and Bioremediation", P. Höhener, D. Hunkeler, R. Aravena, ed. CRC Press, 203-246.

Folch, A., Menció, A., Puig, R., Soler, A., Mas-Pla, J. (2011): Groundwater development effects on different scale hydrogeological systems using head, hydrochemical and isotopic data and implications for water resources management: The Selva basin (NE Spain). J. Hydrol., **403**, 83-102.

Fukada, T., Hiscock, K., Dennis, P.F., Grischek, T. (2003): A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site. Water Research, **37**, 3070-3078.

Vitòria, L., Otero, N., Canals, A., Soler, A. (2004): Fertilizer characterization: Isotopic data (N, S, O, C, and Sr). Environ. Sci. Technol., **38**, 3254-3262.

Ward, M.H., deKok, T.M., Levallois, P., Brender, J., Gulis, G., Nolan, B.T., VanDerslice, J. (2005): Workgroup Report: Drinking-Water Nitrate and Health- Recent findings and Research Needs. Environ. Health Perspect. **113**, 1607-1614.

Widory, D., Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Ladouche, B. (2005): Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: a synthesis. Environ. Sci. Technol. **39**, 539-548.

Mineralizaciones de oro en los sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica

Lola Yesares (1*), Gabriel Ruiz de Almodóvar (2), Reinaldo Sáez (2), Joaquín A. Proenza (3), Juan Manuel Pons (4)

(1) iCRAG and School of Earth Sciences, University College Dublin, Dublin 24 (Irlanda)
(2) Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Huelva, 21071 Huelva (España)
(3) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)
(4) MATSA SAU, Almonaster la Real, 21342, Huelva (España)
*corresponding author: lola.yesares@dgeo.uhu.es

Palabras Clave: oro, sulfuros masivos, Faja Pirítica Ibérica. | **Key Words:** gold, massive sulfides, Iberian Pyrite Belt.

INTRODUCCIÓN

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) cuenta con unas reservas originales de 920 t de Au contenidos en 1700 Mt de sulfuros masivos. Las concentraciones conocidas de Au en los sulfuros masivos varian entre 0,2 y 9 g/t (Leistel et al., 1998).

Desde hace más de 4500 años, la FPI ha sido continuamente explotada para metales preciosos, pero unicamente por el contenido de Au y Ag en las mineralizaciones de gossan (Nocete et al., 2014; Yesares et al., 2015). En cuanto a las mineralizaciones primarias de Au, existen pocos trabajos que aborden su génesis. De manera similar a los modelos clásicos de concentraciones de Au en otras provincias de VMS, Leistel et al. (1998) proponen dos asociaciones geoquímicas de Au en la FPI: 1) Tharsis-Sotiel-Migollas: yacimientos localizados en la mitad Sur de la FPI y encajados en pizarras negras. En estos yacimientos, el Au se concentra como electrum en las zonas de stockwork. 2) Riotinto-Aznalcóllar-La Zarza: depósitos que se encuentran en la zona Norte de la FPI y encajados en facies volcánicas. En estos yacimientos, el Au se concentra como amalgamas y Au invisible, en arsenopirita y pirita, en facies polimetálicas. A pesar de sus altas leyes, a estas mineralizaciones primarias de Au no se les ha prestado mucha atención desde el punto de vista económico. Esto se debe a la presunción errónea de que la mayor parte del Au contenido en los sulfuros masivos es refractario, no recuperable y está incluido en la estructura de la pirita y/o arsenopirita.

Este trabajo se basa en el análisis comparativo de varios estilos de mineralizaciones de Au de la FPI (Tharsis, Aguas Teñidas, La Magdalena, Migollas, El Calabazar y Elvira), y tiene como objetivos: (1) el análisis de la génesis de los metales preciosos en la FPI; y (2) evaluar el potencial en Au que tienen las propias mineralizaciones para un mejor aprovechamiento de este recurso. Los resultados ha permitido identificar nuevas asociaciones minerales de metales preciosos no descritas hasta ahora en la FPI. Y además, estos resultados ponen de manifiesto concentraciones económicas de Au libre, recuperables por métodos físicos, y que actualmente están conducuiendo al beneficio economico de este nuevo recurso en la FPI.

GEOLOGÍA

La FPI constituye el dominio central de la Zona Sudportuguesa, que es la más meridional del Macizo Varisco Ibérico. Esta zona ha sido interpretada como un terreno tectonoestratigráfico suturado al Macizo Varisco Ibérico durante el Paleozoico Superior (Sáez et al., 1999). La secuencia estratigráfica de la FPI consiste, de muro a techo, tres unidades estratigráficas principales: el Grupo pre-volcánico Filitas-Cuarcitas, de edad Givetiense-Fameniense, el Complejo Vulcano-Sedimentario, de edad Fameniense Superior-Viseense Medio, y el Grupo post-volcánico Culm, de edad Viseense Superior-Moscoviense (Moreno y González, 2004).

- Tharsis, Migollas, Elvira y el Calabazar
  Se localizan en la mitad Sur de la FPI. Están formados por cuerpos de sulfuros masivos, cobrizos y polimetálicos, y un stockwork pirítico-cuprífero, encajados principalmente en pizarras negras.
- Aguas Teñidas y La Magdalena
  Se encuentran en la mitad Norte de la FPI y están principalmente encajados en rocas vulcanoclásticas félsicas. Estos depósitos constan de un cuerpo de sulfuros polimetálicos y un stockwork pirítico-cuprífero.

MÉTODOS

Se realizaron análisis químicos mediante ICP-MS y Fire-Assay para estudiar la distribución del Au y seleccionar las muestras con mayor contenido. Las tipologias de Au y sus asociaciones minerales se estudiaron en secciones pulidas de los diferentes tipos de mineralizaciones de los 6 depósitos estudiados. Posteriormente, se realizaron concentrados de minerales pesados de 8 muestras ricas en Au de las diferentes mineralización estudiadas mediante hidroseparación (http://www.hslab-barcelona.com/). A partir de los concentrados finales ricos en Au, se prepararon varias secciones pulidas que fueron estudiadas mediante microscopía óptica, SEM-EDS y EMPA.

RESULTADOS

Las concentraciones de Au en las mineralizaciones primarias son muy variable (de 0,01 a 60 ppm), con unas leyes medias de 1 a 2,5 g/t. El Au se distribuye irregularmente concentrándose en la mineralización de stockwork en Tharsis, en las facies polimetálicas en Aguas Teñidas y Migollas, y en las cobrizas en El Calabazar. Al contrario, el contenido en Au se distribuye homogéneamente en todas las mineralizaciones que forman el depósito Elvira, mientras que La Magdalena presenta contenidos en Au elevados que coexisten con altas leyes de metales base en todas las facies.

A partir de los estudios petrográficos, se identificarosn 5 asociaciones minerales de Au:

- Au de alta pureza y electrum asociados a tetraedrita rica en Ag y rellenando intersticios en mineralizaciones cobrizas (Fig. 1a).
- Au incluido en venillas tardías de calcopiritas en mineralizaciones cobrizas y de stockwork (Fig. 1b).
- Inclusiones de electrum y Ag nativa en galena y esfalerita en mineralizaciones polimetálicas (Fig. 1c).
- Au nativo de alta pureza asociado a Au-sulfuros, cobaltita, Bi nativo, Bi-sulfosales y Te-sulfuros (Fig. 1d). Esta asociación ha sido identificada tanto en mineralizaciones cobrizas como en stockworks.
- Inclusiones de Au en piritas recristalizadas en las mineralizaciones piríticas "estériles".

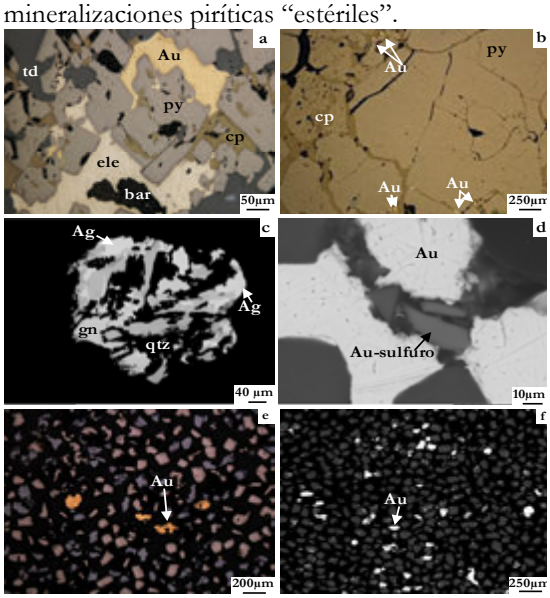


***Fig 1**. Imágenes de las asociaciones minerales de Au en los sulfuros masivos de la FPI y de de concentrados gravimétricos ricos en Au. (a) Au nativo y electrum (ele) rellenando intersticios en pirita (py), tetraedrita (td) y calcopirita (cp) de la mineralización cobriza de La Magdalena; (b) Inclusiones de Au en venas de calcopirita del stockwork de Tharsis; (c) Ag nativo asociada a galena (gn) y rellenando espacios abiertos en agregados de cuarzo (qtz) y pirita de la mineralización polimetálica de Migollas; (d) Au nativo asociado a pequeños cristales de Au-sulfuros en Au de la mineralización cobriza del Calabazar; (e) concentrados de partículas de Au nativo de hasta 300 µm de diámetros de la mineralización polimetálica del depósito de La Magdalena; y (f) fracción de 100-□□□□) □□□un concentrado ricos en Au del depósito Elvira.*

A partir del estudio de los concentrados por hidroseparación, se han identificado numerosas partículas de Au "libre" en todos los estilos de mineralizaciones estudiadas. Estas presentan tamaños de grano variable de entre las pocas micras hasta las 700 micras de diámetro. Los análisis de EPMA en las partículas de Au muestran una pureza heterogénea de entre 542 a 1000, siendo la mayoría >750. Las impurezas son principalmente Ag y Hg (hasta un 35,9% y 10,8 % respectivamente).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Las caracteristicas obervadas indican que la concentración, distribución y tipología de Au varian entre las diferentes mineralizaciones de la FPI, y están controladas por factores físico-químicos durante la formación de los depósitos. Leistel et al. (1998) propuso que el Au asociado a las mineralizaciones de stockwork precipitó a partir de fluidos de alta temperatura (>300ºC) durante las fases iniciales de la génesis de los depósitos, en las que el Au fue transportado por complejos clorurados. Por otro lado, para el enriquecimiento de Au de las mineralizaciones polimetálicas, estos autores propusieron la participación de fluidos de menor temperatura (<280 ºC), en los que el Au fue transportado por complejos bisulfurados en etapas genéticas tardías. Sin embargo en la Magdalena y Elvira, las elevadas concentraciones de Au en todos los estilos de mineralizaciones que constituyen el depósito indican que durante su génesis, intervinieron más de un mecanismo de concentración de Au-Ag y que sus singularidades pueden ser explicadas por procesos de destilación y reconcentración de metales en fases tardías.

La diversidad geológica de las mineralizaciones de Au de la sugiere que durante su génesis intervinieron más de un mecanismo de transporte y enriquecimiento de este metal. Sin embargo, el patrón común en todos los casos de estudio es el alto contenido en Au libre recuperable por métodos físicos, lo que aumenta significativamente el potencial económico de Au en la FPI.

REFERENCIAS

Leistel, J.M., Marcoux, E., Deschamps, Y., Joubert; M. (1998): Antithetic behaviour of gold in the volcanogenic massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. Mineralium Deposita, **33**, 82-97.

Moreno, C. y González, F. (2004): Estratigrafía de la Zona Sudportuguesa. en: "Geología de España", J.A. Vera ed. IGME-Soc Geol Esp, Madrid, 201-205.

Nocete, F., Sáez, R., Bayona, M.R., Nieto, J.M., Paramo, A., López, P., Gillbarguchi, J.I., Inácio, N., García, S., and Rodríguez, J. (2014): Au in the southwest of the Iberian Peninsula during the 3rd Millennium BC. Journal of Archaeological Science, **41**, 691-704.

Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodóvar, G.R. (1999): The Iberian type of volcanosedimentary massive sulfide deposits. Mineralium Deposita, **34**, 549-570.

Yesares, L., Aiglsperger, T., Sáez, R., Almodóvar, G.R., Nieto, J.M., Proenza, J.A., Gómez, C., Escobar, J.M. (2015). Gold behavior in supergene profiles under changing redox conditions: the example of the Las Cruces deposit, Iberian Pyrite Belt. Econ. Geol., **110**, 1-18.

Esta investigación ha sido financiada por CGL2016-79204-R"

macla
Revista de la Sociedad Española de Mineralogía

Sociedad Española de Mineralogía
Museo Nacional de Ciencias Naturales
c/ José Gutierrez Abascal, 2
28006 Madrid

Organizadores y patrocinadores:

SEM Sociedad Española de Mineralogía

UNIVERSIDAD DE GRANADA

AYUNTAMIENTO DE RONDA

Ronda Suerte Natural

CONCEJALÍA DE TURISMO DE RONDA